EINFLUSS DER HALOGENE UND DES CN-RADIKALS AUF DIE KRISTALLINISCH-FLÜSSIGEN EIGENSCHAFTEN AROMATISCHER SUBSTANZEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

VEREINIGTEN FRIEDRICHS-UNIVERSITÄT

HALLE-WITTENBERG

VORGELEGT VON

ERNST FROELICH

AUS ALTFELDE (WESTPREUSSEN).

HALLE a. S.
HOFBUCHDRUCKEREI VON C. A. KAEMMERER & CO.
1910.

Referent: Professor Dr. **Vorländer.**

Meiner lieben Mutter.

Dem Andenken meines Vaters.

Inhaltsübersicht

Seite

Theoretischer Teil 7

Experimenteller Teil 22

I. Derivate von mit Halogen bez. CN substituierten aromatischen Aminen 22

A. p-Cyananilin 22

B. p-Chlor- und p-Bromanilin 31

C. p-Jodanilin 34

II. Derivate der Halogenbenzaldehyde 40

A. para-Halogen 40

B. meta-Halogen 50

C. ortho-Halogen 34

III. Derivate von 60

A. p-Aminodiphenylamin 60

B. p-Aminodiphenyl 62

C. p-Oxybenzaldehyd 66

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548112_0026

Theoretischer Teil.

Nach den Ergebnissen der Untersuchungen von Vorländer[1]) ist die Fähigkeit gewisser Substanzen, kristallinisch-flüssige Phasen zu bilden, neben einer möglichst linearen Struktur des Moleküls, die bei den aromatischen Verbindungen durch Substitutionen in para-Stellung geschaffen wird, vor allem abhängig von dem Vorhandensein gewisser ungesättigter Atomgruppen wie $-N=N-$, $-C=N-$, $-C=C-$, ausserdem noch von der Gegenwart bestimmter Radikale, z. B. $-OC_2H_5$, $-OCH_3$, $-C_6H_5$. Es entsteht nun naturgemäss die Frage, ob auch einzelne Atome an Stelle der Radikale im Verein mit den beiden anderen Faktoren liquokristalline Eigenschaften hervorrufen können.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Vorländer unternahm ich es deshalb, näher zu untersuchen, welchen Einfluss in dieser Beziehung die Halogene speziell bei aromatischen Substanzen ausüben und ob und welche Unterschiede sie hierbei zeigen.

Es wird im Rahmen der Untersuchung der Einfluss sowohl der para-, als auch der meta- und ortho-Stellung berücksichtigt.

Nach Groth[2]) ist für die Polymorphie fester Substanzen die morphotropische Wirkung, die eine Kristallstruktur durch den Eintritt eines Halogenatoms in den Bau des Moleküls erfährt, ähnlich der, welche die Gruppe $-CH_3$ ausübt; und da diese in para-Stellung, wenn auch nur schwach, liquo-

1) Kristallinisch-flüssige Substanzen, Stuttgart 1908.
2) Pogg. Annal. 141, 38.

kristallingünstig wirkt, so war bei der Analogie fester und flüssiger Kristalle anzunehmen, dass auch das Halogen in entsprechender Stellung polymorphe Flüssigkeiten hervorzurufen imstande sein werde.

Ausserdem hat eine Untersuchung über den Einfluss der Halogene auf die Bildung kristallinisch-flüssiger Substanzen im Gegensatz zu einer solchen polymorpher fester Substanzen den Vorteil, dass bei den Flüssigkeiten die Übergangspunkte der einzelnen Phasen sämtlich über der gewöhnlichen Temperatur liegen und deshalb gut zu beobachten sind, während dies bei den festen Stoffen oft nicht zutrifft. Denn wenn auch bei den Jodverbindungen mit relativ höchsten Schmelzpunkten die Übergänge zu verschiedenen festen Phasen noch über der gewöhnlichen Temperatur liegen und deshalb bei ihnen das Auftreten polymorpher Erscheinungen noch zu bemerken sein wird, erfolgt bei den entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen mit niedrigeren Schmelzpunkten die Bildung verschiedener fester Modifikationen oft in so tiefer Temperatur, dass „ein Nachweis und eine kristallographische Untersuchung derselben nicht mehr ausführbar ist“.[1])

Allerdings können diese Schwierigkeiten in ähnlichem Sinne, jedoch nur ganz ausnahmsweise, sich auch bei der Prüfung auf kristallinisch-flüssige Phasen einstellen, insofern nämlich der Übergangspunkt von der doppelt brechenden Phase zur isotropen Schmelze, z. B. bei dem noch zu besprechenden Di-p-Jodbenzalbenzidin, so hoch liegen kann, dass eine Messung mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln nicht mehr angängig ist.

Einbezogen in diese Untersuchung wurde noch das Radikal Cyan, da es ja den Halogenen sehr nahe steht, und da die Beantwortung der Frage interessant erschien, ob diese Beziehung auch für die Bildung kristallinisch-flüssiger Substanzen Geltung hat.

---

1) P. Groth, Einl. in die chem. Kristallographie. 1904. S. 23.

Halogen bez. Cyan in para-Stellung.

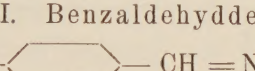
In diesem Teil meiner Untersuchungen ging ich von Substanzen aus, die sich von in para-Stellung mit Halogen resp. CN substituierten Anilinen ableiten, und dann von Kondensationsprodukten des p-Cyanbenzaldehyds und der p-Halogenbenzaldehyde mit aromatischen Aminen, also von Verbindungen, die folgende Konstitutionen besitzen:

I. Anilinderivate.

a) Halogen X,

b) Halogen X.

II. Benzaldehydderivate.

Halogen  X.

In I. a und b befindet sich das Halogen an dem Benzolkern mit dem Stickstoffatom, in II. dagegen an dem Benzolring mit dem CH-Kohlenstoffatom. Wie wenig bedeutend dieser Unterschied in der Konstitution auch erscheinen mag, so bringt diese verschiedene Stellung des Halogens, wie später ausführlich gezeigt wird, doch eine deutliche Veränderung in der Grösse der liquo-kristallinen Energie zur Erscheinung.

In den folgenden beiden Tabellen habe ich zuerst Substanzen vom Typus I. zusammengestellt, und zwar in Tabelle A Azoverbindungen mit der Struktur I. a und in Tabelle B Arylidenamine mit der Konstitution I. b. Die von mir neu dargestellten Substanzen sind mit * versehen.

Tabelle A.

Azoverbindungen.

	p-Cyan-benzol	p-Chlor-benzol	p-Brom-benzol	p-Jod-benzol	Benzol
	Azophenol-				
benzoat . .	+ *	—	—	— *	—
acetat . . .	+ *	—	—	— *	—

\+ kristallinisch-flüssig,
— nicht kristallinisch-flüssig.

Tabelle B.

Arylidenamine.

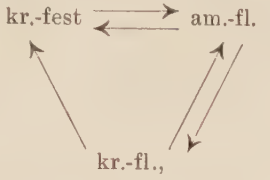
	p-Cyan-anilin	p-Chlor-anilin	p-Brom-anilin	p-Jod-anilin	Anilin
p-Äthoxybenzal-	+ *	+	+	— *	—
Anisal-	+ *	+	+ ?	— *	—
p-Cyanbenzal-	+ *	+	—	— *	—
Terephtalal- bis-	+ *	+	+	+ *	—
p-Phenylbenzal-		+	—		

\+ kristallinisch-flüssig,
— nicht kristallinisch-flüssig.

Beide Tabellen, besonders die zweite, zeigen im Vergleich mit den entsprechenden unsubstituierten Verbindungen deutlich, dass die Halogene und CN in para-Stellung auf die Bildung kristallinisch-flüssiger Substanzen fördernd einwirken, allerdings in sehr verschiedener Weise. Die grösste Wirkung hat CN, was ja vielleicht durch den ungesättigten Zustand dieses Radikals oder auch damit erklärt werden kann, dass CN eine Kohlenstoffbindung mit dem Benzolkern bildet und somit eine Verlängerung der Molekularstruktur hervorruft, diese aber bekanntermeise die Bildung liquo-kristalliner Phasen in hohem Grade begünstigt. So finden wir bei dem Benzoat des p-Cyanbenzolazophenols kristallinisch-flüssige Enantiotropie

kr.-fest ⇄ kr.-fl. ⇄ am.-fl.,

bei dem Acetat allerdings nur Monotropie



während bei den diesen beiden Verbindungen entsprechenden Halogenderivaten eine liquo-kristalline Erscheinung nicht hat beobachtet werden können, weder bei stärkster Vergrösserung der kleinsten Tropfen, die ja infolge der grösseren Unterkühlung noch am ehesten kristallinisch-flüssig werden, noch bei den verschiedenartigsten Mischungen.

Dagegen in Verbindung mit der Gruppe —N=CH—, in den Arylidenaminen, zeigt speziell Chlor in para-Stellung eine ziemlich grosse Neigung zur Bildung liquo-kristalliner Erscheinungen, während diese Fähigkeit deutlich über Brom zu Jod mit dem steigenden Atomgewicht der Halogene abnimmt, und zwar so, dass Brom nur noch mit den „stark wirkenden“ Aldehyden p-Aethoxybenzaldehyd und Terephtalaldehyd, allenfalls noch mit dem etwas schwächeren p-Methoxybenzaldehyd kristallinisch-flüssige Eigenschaften hervorrufen kann. Bertleff[1]) glaubt beim p-Methoxybenzal-p-bromanilin einmal eine entsprechende Erscheinung beobachtet zu haben. Ganz schwach und nur wenig merkbar wirkt Jod. Von den 17 verschiedenen Derivaten, die ich von p-Jodanilin allein neu darzustellen Gelegenheit gehabt habe, fand ich nur das Kondensationsprodukt mit Terephtalaldehyd kristallinisch-flüssig. Man könnte so fast annehmen, dass Jod als solches nicht die Fähigkeit besitzt, kristallinisch-flüssige Phasen zu erzeugen, und könnte die Bildung dieses einen kristallinisch-flüssigen Jodsubstitutionsproduktes, des eben erwähnten Terephtalal-bis-p-jodanilins, allein auf die liquo-kristallin-

1) Dissertation, Halle 1908.

günstig wirkende Gruppe — N = HC · C_6H_4 · CH = N — zurückführen.

Gegen diese Annahme spricht jedoch der Umstand, dass das unsubstituierte Terephtalal-bis-anilin[1]) nicht kristallinisch-flüssig ist.

Ferner bestätigen die Kondensationsprodukte der p-Halogenaniline mit Terephtalaldehyd, die ja alle drei kristallinisch-flüssig sind, den Satz, dass die Wirksamkeit der Halogene von Chlor über Brom zu Jod abnimmt, auch insofern sehr gut, als sich das Existenzgebiet der kristallinisch-flüssigen Phase in derselben Reihenfolge verringert; es beträgt bei der Chlorverbindung 106°, bei dem Bromderivat 81° und bei der Jodverbindung nur noch 6°.

Wie ich eingangs erwähnte, besteht ein Unterschied, ob bei den Arylidenaminen Halogene bez. Cyan mit dem Stickstoffatom an einem Benzolkern sitzen, oder ob sie ihren Platz in der Aldehydgruppe haben. Über die Erscheinungen, die bei der letzteren Art der Substitution auftreten, gibt folgende Zusammenstellung von Kondensationsprodukten der p-Halogenbenzaldehyde und des p-Cyanbenzaldehyds mit aromatischen Aminen Auskunft:

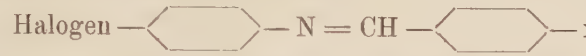
Tabelle C.

	p-Cyanbenzal-	p-Chlorbenzal-	p-Brombenzal-	p-Jodbenzal
Phenetidin . .	+	— *	— *	— *
Anisidin . . .	+	— *	— *	— *
p-Chloranilin .	+	—	— *	— *
p-Bromanilin .	—	— *	— *	— *
p-Jodanilin . .	— *	— *	— *	— *
p-Aminobenzoesäure . . .	+	+ *	+ *	+ *
Benzidin . . .	+	+ *	+ *	+

\+ kristallinisch-flüssig,
— nicht kristallinisch-flüssig.

1) Dissertation von Huth, Halle 1909.

Aus einem Vergleich dieser mit der zweiten schon besprochenen Tabelle B geht hervor, dass die Neigung des Halogens in para-Stellung zur Bildung liquo-kristalliner Eigenschaften bedeutend grösser ist, wenn es sich in dem mit dem Stickstoff verbundenen Benzolkern befindet, als wenn es in den aldehydischen Kern eingetreten ist, dass also, schematisch dargestellt, die Atomgruppierung



mehr Aussicht für das Auftreten kristallinisch-flüssiger Phasen bietet als die Atomgruppierung

Im Gegensatz zu den Halogenen indess besitzt das Cyan nach den Versuchen von Huth[1]) auch in den Derivaten des p-Cyanbenzaldehyds eine ziemlich grosse Fähigkeit zur Bildung von Substanzen mit anisotropen flüssigen Phasen. Es unterscheidet sich hierin von den Halogenen in ganz analoger Weise, wie bei dem Auftreten fester Modifikationen; denn nach Groth[2]) hat trotz der nahen chemischen Verwandtschaft eine isomorphe Vertretbarkeit des Cyans und der Halogene noch nicht nachgewiesen werden können.

Von den p-Halogenbenzaldehyden wurde, abgesehen von den Kondensationsprodukten mit p-Aminobenzoesäure und Benzidin, kein Derivat als kristallinisch-flüssig gefunden, obwohl auch hier wieder die kleinsten Tropfen unter dem heizbaren Polarisationsmikroskop betrachtet und die verschiedenartigsten Mischungen geprüft worden sind. Die kristallinisch-flüssigen Kondensationsprodukte mit p-Aminobenzoesäure und Benzidin lassen von vornherein insofern keinen beweisenden Rückschluss zu, als nach den Untersuchungen von Meye[3]) die unsubstituierten Benzalverbindungen schon an sich kristallinisch-flüssig sind. Dass die Halogene

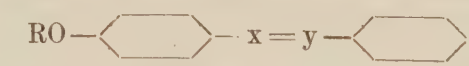
1) Dissertation, Halle 1909.
2) Groth, Loc. cit.
3) Dissertation, Halle 1908.

jedoch auch in diesem Falle eine günstige Wirkung auszuüben vermögen, zeigt der Umstand, dass die von Reichardt[1]) konstatierte Monotropie der Benzal-p-aminobenzoesäure durch den Eintritt eines Halogens in die para-Stellung des Benzalrestes zur Enantiotropie gesteigert wird. Eigenartiger Weise ist bei der p-Jodbenzal-p-aminobenzoesäure dabei das Existenzgebiet der liquo-kristallinen Phase etwas grösser als bei den entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen. Dagegen lässt sich jedoch in den Kondensationsprodukten der p-Halogenbenzaldehyde mit Benzidin wieder mit dem steigenden Atomgewicht der Halogene eine Abnahme in ihrer liquo-kristallinen Energie bemerken; denn in derselben Reihenfolge verringern sich die Existenzgebiete der kristallinisch-flüssigen Phasen, soweit sie ihrer hohen Temperaturlage wegen überhaupt noch gemessen werden konnten.

In gleicher Weise scheint auch eine Abstufung in der morphotropischen Wirkung der Halogene auf den festen Aggregatzustand vorhanden zu sein. Ich fand nämlich unter einer gleichen Anzahl entsprechender Verbindungen bei dem p-Chlorbenzaldehyd zwei Kondensationsprodukte mit mehreren festen Phasen, bei dem p-Brombenzaldehyd nur noch eins, während in der entsprechenden Jod-Reihe überhaupt keine verschiedenen festen Modifikationen von mir beobachtet werden konnten.

Halogen in meta- und ortho-Stellung.

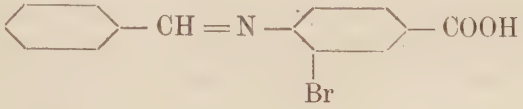
Die oben erwähnte, immerhin merkwürdige Tatsache, dass die Benzal-p-aminobenzoesäure schon als solche kristallinisch-flüssig ist, obwohl sonst bei Verbindungen vom Typus



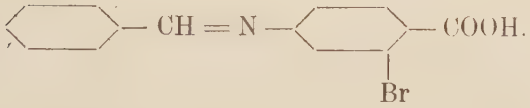
falls man ihnen das eine OR entzieht, der kristallinisch-flüssige Zustand verschwindet, veranlasste schon Reichardt,[2]) diese interessante Verbindung näher zu studieren. Ihm war es

1) Dissertation, Halle 1909.
2) Reichardt, L. c.

nicht gelungen, bromhaltige Derivate der Benzal-p-amino-benzoesäure, d. h. solche Derivate, in denen sich Brom in der meta- oder ortho-Stellung des Säure-Benzolkerns befindet, darzustellen, Substanzen folgender Art

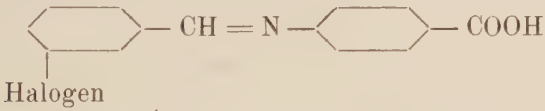


und

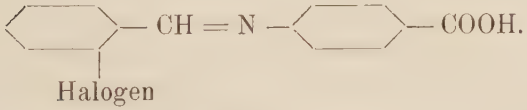


Bei den Versuchen erhielt er immer wieder die unveränderte Säure zurück.

Es gelang mir, das Halogen zwar nicht in den Säure-Benzolkern einzuführen, dafür aber doch isomere Verbindungen, in denen sich das Halogen in der meta- oder ortho-Stellung im Benzolkern des Aldehydrestes befindet, zu erhalten, Substanzen folgender Art



und



Nachdem auch die Versuche, entsprechende Derivate des kristallinisch-flüssigen Di-Benzalbenzidins zu erhalten, von Erfolg gewesen waren, hatte ich an diesen beiden Grundsubstanzen zwei günstige Objekte, um die Einwirkung der Halogene in meta- und ortho-Stellung auf die Polymorphie zu untersuchen. Denn indem ich das Halogen in bezeichneter Weise in an sich schon kristallinisch-flüssige Verbindungen einführte, konnte ich erfahren, ob die meta- und ortho-Stellung liquo-kristallin-günstig wirkt, was dann eine Vergrösserung

der kristallinisch-flüssigen Phase zur Folge gehabt haben würde, ob neutral oder ungünstig.

In der folgenden Zusammenstellung sind die meta- und ortho-Chlor-, Brom- und Jodbenzalderivate der p-Aminobenzoesäure und des Benzidins, soweit ich sie dargestellt habe, und zum Vergleich auch die entsprechenden para-Verbindungen mit ihren liquo-kristallinen Eigenschaften angegeben.

Tabelle D.

	para-			meta-			ortho-		
Halogen-Benzal-	Cl	Br	J	Cl	Br	J	Cl	Br	J
p-Aminobenzoesäure . . .	enant.*	enant.*	enant.*	mono.*	nicht*	nicht*	nicht*	—	—
Benzidin . . .	enant.*	enant.*	enant.	mono.*	mono.*	nicht	nicht*	nicht*	nicht

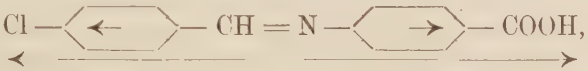
enant. = enantiotrop kristallinisch-flüssig,
mono. = monotrop „ „ ,
nicht = nicht „ „ .

Aus dieser Tabelle ergibt sich, dass die Halogene im Gegensatz zur para-Stellung als meta- und ortho-Substituenten eine stark antiliquo-kristalline Kraft besitzen, sodass durch ihren Einfluss der kristallinisch-flüssige Charakter der Stammsubstanzen teilweise resp. völlig vernichtet wird. Interessant ist dabei die verschiedene Wirkung der meta- und der ortho-Stellung. Die meta-Stellung vermag die Enantiotropie der para-Stellung im allgemeinen nur zur Monotropie herabzudrücken, die Wirkung der ortho-Stellung dagegen ist so stark, dass unter ihrem Einfluss auch die Monotropie verschwindet und die Substanzen die Eigenschaft, kristallinisch-flüssig zu sein, vollkommen verlieren.

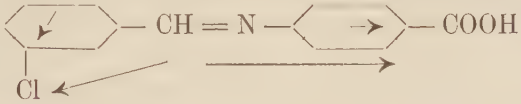
Die Tatsache, dass die Halogene in para-Stellung eine das Zustandekommen liquo-kristalliner Erscheinungen fördernde, in meta- und ortho-Stellung dagegen hindernde Wirkung ausüben und dass in diesem Falle die Intensität von der meta- zur ortho-Stellung zunimmt, stimmt vollkommen überein mit, resp. ist ein Beweis der Theorie, dass die

kristallinisch-flüssige Beschaffenheit einer Substanz eine Funktion ihrer Molekularstruktur ist.

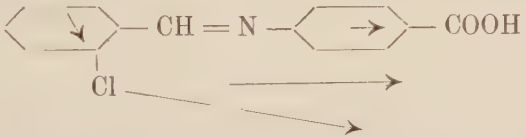
Denn wenn das Auftreten liquo-kristalliner Eigenschaften bei aromatischen Substanzen dadurch bedingt wird, dass durch Anlagerung gewisser Gruppen in para-Stellung am Benzolkern vermöge ihres Gewichtes zwei Richtungsenergien in entgegengesetzter aber symmetrischer Richtung im Bau des Moleküls entstehen und dadurch eine Streckung desselben herbeigeführt wird, z. B. bei der p-Chlorbenzal-p-aminobenzoesäure, schematisch dargestellt



so ist ganz natürlich, dass in meta-Stellung



das Halogen die Symmetrie aufhebt und die Richtungsenergien in einen stumpfen Winkel zueinander bringt, wodurch die liquo-kristalline Energie geschwächt wird, während die ortho-Stellung



sogar die Bildung eines spitzen Winkels zwischen den Richtungsenergien veranlasst und so das Auftreten kristallinisch-flüssiger Phasen noch mehr erschwert.

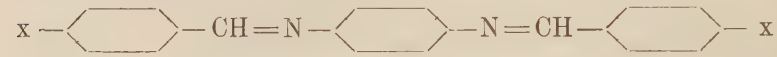
Meine experimentellen Ergebnisse zeigen mit diesen Forderungen volle Übereinstimmung.

Wie ferner aus der Tabelle D zu entnehmen ist, kann man auch bei der meta- und ortho-Substitution der Halogene die Beobachtung machen, dass ihre Neigung kristallinisch-flüssige Substanzen zu bilden von Chlor über Brom zu Jod abnimmt, denn Di-m-Chlor- und Di-m-Brombenzalbenzidin sind

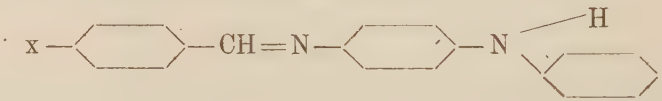
kristallinisch-flüssig, Di-m-Jodbenzalbenzidin nicht und m-Chlorbenzal-p-aminobenzoesäure zeigt noch liquo-kristalline Eigenschaften, die die m-Brombenzal- und die m-Jodbenzal-p-aminobenzoesäure nicht mehr besitzen.

Ähnlich wie eine meta- und ortho-Substitution muss eine Verzweigung der Kette am Stickstoff wirken, da sie ja auch die geradlinige Struktur des Moleküls aufhebt. Dies lässt sich an dem Beispiel von Kondensationsprodukten aromatischer Aldehyde mit p-Aminodiphenylamin im Gegensatz zu solchen mit p-Phenylendiamin gut nachweisen.

Wenn man die Schemata der Molekularstruktur von Substanzen beider Art betrachtet:



Derivat des p-Phenylendiamins und



Derivat des p-Aminodiphenylamins,

so erkennt man, dass bei dem Derivat- des p-Aminodiphenylamins nach den heutigen Ansichten der Strukturchemie wenigstens auf der einen Seite des Moleküls infolge der drei nach verschiedenen Seiten des Raumes gerichteten Valenzen des Stickstoffatoms, die je nur mit einem Atom resp. mit einer Atomgruppe abgesättigt sind, eine Winkelbildung oder Verzweigung eintritt. Bei dem Kondensationsprodukt des p-Phenylendiamins hingegen wird auf beiden Seiten des Moleküls die verzweigende Wirkung des Stickstoffatoms dadurch aufgehoben, dass jedesmal unter Bildung einer ungesättigten Verbindung die beiden divergierenden N-Valenzen im C-Atom vereinigt werden, wodurch dann in der Richtung der dritten Valenz eine im allgemeinen geradlinige Fortsetzung der Struktur des Moleküls erreicht wird.

Nach der Theorie müssen also die Kondensationsprodukte des p-Aminodiphenylamins eine geringere Tendenz für kristallinisch-flüssige Phasen besitzen als die entsprechenden

Derivate des p-Phenylendiamins. Dies ergaben auch die experimentellen Befunde. Dianisal-p-phenylendiamin ist nach Hansen[1]) kristallinisch-flüssig mit dem grossen Existenzgebiet von ca. 100°; bei der entsprechenden Verbindung von p-Aminodiphenylamin konnte dagegen das Auftreten liquo-kristalliner Erscheinungen von mir nicht bemerkt werden. Andererseits aber kann der schädigende Einfluss der Verzweigung durch den fördernden einer besonders „starken Gruppe", z. B. des Äthoxybenzal-Restes kompensiert werden. Die gebildete Substanz besitzt dann aber noch nicht die volle liquo-kristalline Energie, die der entsprechenden unverzweigten Verbindung eigen ist. Denn während p, p-Diäthoxydibenzalphenylendiamin nach Bertleff[2]) enantiotrop kristallinisch-flüssig ist, konnte ich bei der verzweigten Verbindung, dem p-Äthoxybenzal-p-aminodiphenylamin, nur kristallinisch-flüssige Monotropie beobachten.

Dass aber andererseits ein einfaches Aneinanderreihen solcher günstig wirkender Gruppen auch trotz linearer Struktur des dann entstehenden Produktes allein noch keine liquo-kristallinen Eigenschaften hervorruft, dafür kann das Verhalten des Diphenylbiphenyls

als Beispiel dienen. Obwohl dieser Kohlenwasserstoff in seiner Zusammensetzung viermal den Phenyl-Rest aufweist, der das Entstehen kristallinisch-flüssiger Erscheinungen sehr begünstigt, und er auch eine ausgeprägte Kettenstruktur besitzt, zeigt er nach meinen Beobachtungen doch weder beim Aufschmelzen noch beim Erstarren eine anisotrope flüssige Phase. Dem Kohlenwasserstoff fehlen die intramolekularen Gegensätze,[3]) welche durch N = N, C = N, OR usw. in andere Verbindungen hineinkommen. In den Säure-

1) Dissertation, Halle 1907.
2) Bertleff, Dissertation, Halle 1908.
3) Huth, L. c.

derivaten des Diphenylazophenols, im Acetat und Benzoat, erhielt ich Verbindungen mit ausgeprägt kristallinisch-flüssigem Charakter, der in diesem Falle auch auf die Acylierung des tautomeren Hydroxylwasserstoffes des Phenolderivates zurückzuführen ist.

Im Gegensatz zu den schon mehrfach erwähnten kristallinisch-flüssigen unsubstituierten Benzalverbindungen konnte ich bei p-Oxybenzal-p-aminobenzoesäure und Di-p-oxybenzalbenzidin, trotz wiederholter mikroskopischer Beobachtung, keine für das Vorhandensein einer kristallinisch-flüssigen Phase typische Erscheinung beobachten.

Verzeichnis der neu aufgefundenen kristallinisch-flüssigen Substanzen.

1. p-Cyanbenzolazophenolbenzoat,
2. p-Cyanbenzolazophenolacetat,
3. Anisal-p-cyananilin,
4. p-Äthoxybenzal-p-cyananilin,
5. p-Cyanbenzal-p-cyananilin,
6. Terephtalal-bis-p-cyananilin,
7. p-Methylbenzal-p-cyananilin,
8. Dimethyl-p-aminobenzal-p-cyananilin,
9. Terephtalal-bis-p-jodanilin,
10. p-Chlorbenzal-p-aminobenzoesäure,
11. Di-p-Chlorbenzalbenzidin,
12. p-Brombenzal-p-aminobenzoesäure,
13. Di-p-Brombenzalbenzidin,
14. p-Jodbenzal-p-aminobenzoesäure,
15. Di-p-Jodbenzalbenzidin,
16. m-Chlorbenzal-p-aminobenzoesäure,
17. Di-m-Chlorbenzalbenzidin,
18. Di-m-Brombenzalbenzidin,
19. p-Äthoxybenzal-p-aminodiphenylamin,
20. p-Äthoxybenzal-p-aminodiphenyl,
21. Diphenylazophenolbenzoat,
22. Diphenylazophenolacetat.

Verzeichnis der erstmalig dargestellten nicht kristallinisch-flüssigen Substanzen.

1. p-Cyanbenzolazophenol,
2. p-Nitrobenzal-p-cyananilin,
3. Piperonal-p-cyananilin,
4. Benzal-p-jodanilin,
5. p-Methylbenzal-p-jodanilin,
6. p-Oxybenzal-p-jodanilin,
7. Benzoyl-p-oxybenzal-p-jodanilin,
8. Acetyl-p-oxybenzal-p-jodanilin,
9. Anisal-p-jodanilin,
10. p-Äthoxybenzal-p-jodanilin,
11. p-Cyanbenzal-p-jodanilin,
12. Piperonal-p-jodanilin,
13. p-Jodbenzolazophenol,
14. p-Jodbenzolazophenolbenzoat,
15. p-Jodbenzolazophenolacetat,
16. p-Jodbenzonitril,
17. p-Chlorbenzalanisidin,
18. p-Chlorbenzalphenetidin,
19. p-Chlorbenzal-p-bromanilin,
20. p-Chlorbenzal-p-jodanilin,
21. p-Brombenzalanisidin,
22. p-Brombenzalphenetidin,
23. p-Brombenzal-p-chloranilin,
24. p-Brombenzal-p-bromanilin,
25. p-Brombenzal-p-jodanilin,
26. p-Jodbenzalanisidin,
27. p-Jodbenzalphenetidin,
28. p-Jodbenzal-p-chloranilin,
29. p-Jodbenzal-p-bromanilin,
30. p-Jodbenzal-p-jodanilin,
31. m-Brombenzal-p-aminobenzoesäure,
32. m-Jodbenzal-p-aminobenzoesäure,
33. o-Chlorbenzal-p-aminobenzoesäure,
34. Di-o-Chlorbenzalbenzidin,
35. Di-o-Brombenzalbenzidin.

Experimenteller Teil.

I. Derivate von mit Halogen bezw. Cyan substituierten aromatischen Aminen.

A. p-Cyananilin.

Das p-Cyananilin oder p-Aminobenzonitril ist von Engler[1]) und von Fricke[2]) dargestellt worden, und zwar von diesem durch Reduktion von p-Nitrobenzonitril mit Zinn und Essigsäure, von jenem durch Reduktion mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Ferner erhielt es Griess[3]) bei der Destillation der Uraminobenzoesäure mit P_2O_5.

Da mir diese Verfahren als zu umständlich erschienen, machte ich den Versuch, das Amin aus p-Phenylendiamin darzustellen und zwar durch Ersatz des einen NH_2 gegen Cyan nach der bekannten „Sandmeyerschen" Reaktion, wobei ich folgendermassen verfuhr:

25 g Kupfersulfat wurden in 100 ccm Wasser gelöst und dazu nach gelindem Erwärmen allmählich eine Lösung von 35 g Cyankali in 75 ccm Wasser gegeben. Während dies Gemisch auf dem Wasserbade erhitzt wurde, wurden 10 g p-Phenylendiaminhydrochlorid mit der genauen, für eine NH_2-Gruppe berechneten Menge Natriumnitrit diazotiert. Zu diesem Zweck wurden diese 10 g des Hydrochlorids in einem Gemisch von 55 ccm konz. Salzsäure und 250 ccm Wasser gelöst bezw. suspendiert und unter sehr guter Kühlung in einer Eismischung mit genau 3,813 g reinem Natriumnitrit = 18,6 ccm einer Nitritlösung von 0,2052 g $NaNO_2$ pro ccm tropfenweise diazotiert. Trotz Vorsichtsmassregeln konnte nicht verhindert werden, dass sich die Diazoniumlösung durch Oxydation schwarz färbte. Nach etwa $^1/_2$-stündigem Stehen wurde die Lösung in drei verschiedenen Teilen unter jedesmal

1) Lieb. Ann. 149, 302.
2) Ber. d. dtsch. chem. Ges. 7, 1322.
3) Ber. d. dtsch. chem. Ges. 8, 861.

veränderten Versuchsbedingungen weiter behandelt, und zwar wurde sie

1. in eine 80° heisse und auch später bei dieser Temperatur erhaltene Kupfercyanürlösung,
2. in eine kalte,
3. in eine ebensolche Kupfercyanürlösung, die aber nachher auf dem Wasserbade erwärmt wurde,

eingegossen. In allen drei Fällen schieden sich braunrote, mikrokristalline Pulver aus, die getrennt untersucht und weiter verarbeitet wurden. Jedoch konnte aus keinem das p-Cyananilin gewonnen werden; die Produkte zeigten vielmehr Ähnlichkeit mit Azoverbindungen, deren Bildung darauf zurückgeführt werden kann, dass das p-Aminobenzoldiazoniumchlorid in alkalischer (KCN) Lösung sich zersetzte.

Glatt und in guter Ausbeute dagegen erhielt ich das p-Cyananilin bei dem Versuch, p-Nitrobenzonitril mittelst Zinnchlorür und Salzsäure zu reduzieren.

Das erforderliche p-Nitrobenzonitril stellte ich mir aus p-Nitranilin durch Ersatz von NH_2 gegen CN dar.

p-Nitrobenzonitril.

13,8 g technisches p-Nitranilin wurden mit 18,6 g conc. Salzsäure (1,90 spez. Gew.) aufgekocht, worauf die heisse Lösung in 500 ccm kaltes Wasser eingegossen wurde; dadurch schied sich das Amin allerdings wieder infolge der Zersetzung des salzsauren Salzes aus, jedoch lag es jetzt in feiner Suspension vor. Zur Diazotierung wurde die Suspension unter häufigem Umschütteln allmählich mit einer Lösung von 7,8 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser versetzt. Kühlung ist nicht nötig, es empfiehlt sich im Gegenteil sogar, die Reaktion durch gelindes Erwärmen bis auf etwa 25° zu beschleunigen; hierbei scheidet sich die Diazoverbindung in Flocken aus. Die Masse wurde sodann in kleinen Portionen in eine fast siedende Kupfercyanürcyankaliumlösung eingegossen. Letztere war dargestellt aus einer Lösung von 25 g Kupfervitriol in 150 ccm Wasser und 30 g gepulvertem Cyankali. Nach

kurzem Erwärmen hatte die Stickstoffentwicklung und damit das Schäumen aufgehört, und beim Erkalten schied sich das gebildete p-Nitrobenzonitril in Form brauner Nadeln, mit Kupfercyanür verunreinigt, aus. Durch Umkristallisieren aus heissem Wasser konnte es in ziemlich reinem Zustande erhalten werden; Schmelzpunkt 146—147°.

Die Vermutung, dass das p-Nitrobenzonitril als Nitril der kristallinisch-flüssigen p-Nitrobenzoesäure[1]) auch kristallinisch-flüssig sei, bestätigte sich nicht; auch bei Beobachtung entsprechender Mischungen konnten diesbezügliche Erscheinungen nicht bemerkt werden, ein Zeichen, dass Cyan zur Bildung polymorpher Flüssigkeiten eine geringere Fähigkeit besitzt als das günstig wirkende Carboxyl.

Reduktionsversuch des p-Nitrobenzonitrils mittelst Zinnchlorür und Salzsäure.

1 g p-Nitrobenzonitril wurde mit 40 ccm Salzsäure (Mischung 1 Teil conc. Salzsäure und 1 Teil Wasser) übergossen und dazu 6 g Zinnchlorür in 20 ccm Wasser zugesetzt; die Reduktion wurde nach etwa zweistündigem Erhitzen auf ganz schwach siedendem Wasserbade, wobei klare Lösung eintreten muss, beendet. Auch beim Abkühlen schied sich dann nichts aus. Nach völligem Erkalten wurde mit Natronlauge übersättigt und dann ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb das p-Cyananilin in Gestalt grauweisser, sich mit der Zeit rötlich färbender Blättchen zurück. Eine aus heissem Wasser umkristallisierte Probe zeigte den Schmelzpunkt 85°.

Auch das p-Cyananilin ist, wie vorauszusehen war, nicht kristallinisch-flüssig, weder für sich noch in Mischung z. B. mit dem oben erwähnten p-Nitrobenzonitril.

1) Vorländer, krist.-flüssige Substanzen, 1908.

Azoverbindungen.

p-Cyanbenzolazophenol.

$$CN \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot OH.$$

2,5 g p-Cyananilin wurden durch kurzes Erhitzen mit 7,5 ccm conc. Salzsäure und etwas Wasser gelöst und unter Kühlung mit 1,75 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser diazotiert. Nach einigem Stehen wurde die Diazolösung in eine alkalische Lösung von 2,0 g Phenol langsam eingegossen. Es muss soviel Alkali vorhanden sein, dass nach dem Eingiessen der salzsauren Diazolösung solches noch nachzuweisen ist. Unter intensiver Rotfärbung schied sich zum Schluss das Natriumsalz des Farbstoffes in roten Flocken ab. Durch verdünnte Essigsäure wurde daraus der freie Oxyazokörper gewonnen, der aus Aceton und Wasser umkristallisiert wurde. Orangefarbene Nadeln. Schmelzpunkt 192°. Die Substanz ist nicht kristallinisch-flüssig.

Analyse:

0,1488 g Substanz gaben bei 20,5° und 740 mm Druck 24,0 ccm N.

Berechnet für: $C_{13}H_9ON_3$	Gefunden:
$N = 18{,}86\%$	$N = 18{,}27\%$.

p-Cyanbenzolazophenolbenzoat.

$$CN \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot COC_6H_5.$$

Zur Benzoylierung des p-Cyanbenzolazophenols benutzte ich die Schotten-Baumannsche Methode. 1 g p-Cyanbenzolazophenol wurde in Kalilauge gelöst und mit überschüssigem Benzoylchlorid geschüttelt. Die Temperatur ist zweckmässig auch hierbei niedrig zu halten, da sonst wie bei den übrigen Derivaten des p-Cyananilins unter Umständen ein Verseifung der Cyangruppe eintreten kann. Die ölig ausfallende, dann erstarrende Benzoylverbindung wurde aus Aceton und Wasser umkristallisiert und daraus in Gestalt gut ausgebildeter roter Nadeln erhalten.

Die Substanz ist enantiotrop kristallinisch-flüssig; sie schmilzt bei 181° anisotrop auf und geht dann bei 226° in

die einfachbrechende amorphe Schmelze über. Beim langsamen Abkühlen der isotropen Flüssigkeit scheiden sich doppelbrechende Tropfen aus, die bald zu einer trüben, unter gekreuzten Nikols leuchtenden Flüssigkeit zusammenfliessen.

Analyse:

I. 0,1737 g Substanz gaben 0,4659 g CO_2 und 0,0664 g H_2O.

II. 0,1927 g Substanz gaben 21,2 ccm N bei 18° und 752 mm Druck.

Berechnet für: $C_{20}H_{13}O_2N_3$	Gefunden:
C = 73,35 %	C = 73,15 %
H = 4,00 %	H = 4,28 %
N = 12,87 %	N = 12,77 %.

p-Cyanbenzolazophenolacetat.

$$CN \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot COCH_3.$$

2 g p-Cyanbenzolazophenol werden in einem Reagenzglas mit aufgesetztem Kühler unter Zusatz von 9 ccm Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat zwei Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Man giesst die Masse in Wasser und kristallisiert die erstarrende Acetylverbindung aus Aceton und Wasser um; ganz feine gelbe Blättchen; Schmelzpunkt 135°.

Die Substanz ist monotrop kristallinisch-flüssig. Die kristallinisch-flüssige Phase ist jedoch nur bei ganz allmählichem Abkühlen wahrnehmbar und auch dann nur an einzelnen Tropfen, da sie von der festen Phase schnell überwuchert wird.

Arylidenamine.

Anisal-p-cyananilin.

$$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot CN.$$

0,5 g p-Cyananilin werden mit 0,6 g Anisaldehyd 3 Stunden auf dem Wasserbad zusammengeschmolzen. Man pulvert das beim Erkalten erstarrende Produkt und kristallisiert aus Aceton und Wasser um; grau schimmernde Blättchen; enantiotrop kristallinisch-flüssig.

Beim Erwärmen schmilzt die Substanz bei einer Temperatur von 103° zu einer trüben anisotropen Flüssigkeit, aus der sich kurz vor dem Übergang (113,5°) in die einfachbrechende Schmelze doppelbrechende Tropfen ausscheiden. Beim Erkalten findet im Wesentlichen der umgekehrte Vorgang statt; nur lagern sich hierbei die Tropfen z. T. zu wurmförmigen Gebilden um.

p-Äthoxybenzal-p-cyananilin.

$$C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot CN.$$

Molekulare Mengen der Ausgangsprodukte wurden wie oben im Wasserbade kondensiert. Das Kondensationsprodukt wurde durch vorsichtiges Ausspritzen aus der Acetonlösung mit Wasser umkristallisiert. Es resultierten dabei kleine graue Nadeln.

Die Substanz ist enantiotrop kristallinisch-flüssig, sie schmilzt ähnlich wie das Anisal-p-cyananilin zuerst zu einer trüben, anisotropen Flüssigkeit (105°), die kurz vor dem Übergang in die isotrope Schmelze (124°) sich in doppelbrechende Tropfen verwandelt.

Analyse:

I. 0,2045 g Substanz gaben 0,5728 g CO_2 und 0,1049 g H_2O.

II. 0,2002 g Substanz gaben 18,8 ccm N bei 8,5° und 748 mm Druck.

Berechnet für: $C_{16}H_{14}ON_2$	Gefunden:
C = 76,74 %	C = 76,39 %
H = 5,64 %	H = 5,74 %
N = 11,23 %	N = 11,21 %.

p-Nitrobenzal-p-cyananilin.

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot CN.$$

0,5 g p-Cyananilin wurden mit 0,7 g p-Nitrobenzaldehyd durch gelindes Erwärmen zur Reaktion gebracht. Die erstarrte Masse wurde gepulvert und aus Benzol umkristallisiert. Sie bildet dabei Kristalle in Gestalt brauner Doppelpyramiden; nicht kristallinisch-flüssig. Schmelzpunkt 187°.

Analyse:

0,1540 g Substanz gaben 22,4 ccm N bei 20,5° und 743 mm Druck.

Berechnet für: $C_{14}H_9O_2N_3$	Gefunden:
$N = 16{,}77\,\%$	$N = 16{,}54\,\%$.

p-Cyanbenzal-p-cyananilin.

$$CN \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot CN.$$

Bei dieser und der folgenden Kondensation stellte es sich als zweckmässig heraus, die Komponenten in alkoholischer Lösung aufeinander einwirken zu lassen. In dieser Weise wurden gleiche Gewichtsmengen p-Cyananilin und p-Cyanbenzaldehyd zusammen kondensiert. Nach Zugabe von etwas Wasser schieden sich gelbe Nadeln des Kondensationsproduktes ab. Die Substanz schmilzt unscharf nach vorhergehender Sinterung zwischen 202° und 221° und ist monotrop kristallinisch-flüssig. Die kristallinisch-flüssige Phase ist jedoch nur an Tropfen sichtbar und auch nur dann, wenn die feste Phase vollkommen aufgeschmolzen ist. Die Erscheinungen sind im Wesentlichen dieselben, wie bei Anisal- und p-Äthoxybenzal-p-cyananilin: Doppelbrechende Tropfen, die zu einer mit Schlieren durchsetzten, trüben, anisotropen Flüssigkeit zusammenfliessen.

Terephtalal-bis-p-cyananilin.

$$CN \cdot C_6H_4 \cdot N = HC \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot CN.$$

1 Mol Terephtalaldehyd wird in alkoholischer Lösung mit 2 Mol p-Cyananilin vereinigt. Die stattfindende Reaktion gibt sich äusserlich durch einen Farbumschlag kund und wird durch Erhitzen auf dem Wasserbade beendigt. Durch sehr vorsichtiges Ausspritzen der eiskalten alkoholischen Lösung mit wenig Wasser fällt das Kondensationsprodukt kristallinisch in Form feiner sich zusammenballender gelber Nadeln aus. Die Substanz ist enantiotrop kristallinisch-flüssig.

Sie bildet bei 164° eine mit schlierenförmigen Gebilden durchsetzte helle anisotrope Flüssigkeit, die bei etwa 209° isotrop wird, und zeigt im Übrigen ähnliche Erscheinungen

wie die schon besprochenen kristallinisch-flüssigen Aryliden-cyananiline. Besonders schön ist jedoch bei diesem Körper das Achsenkreuz der auskristallisierenden Tropfen zu beobachten.

Die folgenden Kondensationsprodukte des p-Cyananilins setzten ihrer Darstellung ziemliche Schwierigkeiten entgegen. Wenn man versucht, sie durch Zusammenschmelzen der Komponenten auf dem Wasserbade zu erhalten, so bilden sich Lacke, die auch durch tagelanges Stehen im Vacuumexsikkator nicht zur Kristallisation zu bringen oder durch Umkristallisieren zu reinigen sind. Wenn man die Kondensation in einem indifferenten Lösungsmittel vornimmt, so scheiden sich die Produkte ölig aus. Schliesslich wurde in einigen Fällen das Ziel dadurch erreicht, dass die konzentrierten alkoholischen Lösungen der beiden Komponenten vereinigt, längere Zeit erwärmt und sich dann wochenlang selbst überlassen wurden. Jedenfalls gelang es dann durch die langsame Verdunstung des Alkohols, Kristalle von einigen Substanzen zu erhalten, die, wenn einmal vorhanden, unschwer zu reinigen waren. In zwei anderen Fällen dagegen führte auch dies Verfahren nicht zu dem gewünschten Erfolge.

p-Methylbenzal-p-cyananilin.

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot CN.$$

Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieben bräunlich-rote Schüppchen. Durch vorsichtiges Umkristallisieren dieser aus Aceton und wenig Wasser wurde der Körper in Gestalt länglicher weisser Prismen gewonnen; Schmelzpunkt 128°.

Die Substanz ist in Tropfen monotrop kristallinisch-flüssig.

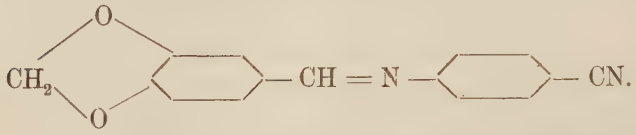
Dimethyl-p-aminobenzal-p-cyananilin.

$$(CH_3)_2 = N \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot CN.$$

Aus Alkohol grünlich-gelbe Nadeln. Aus Aceton und wenig Wasser olivfarbene quadratische Tafeln; Schmelzpunkt 174,5°.

An kleinen Tropfen ist die Eigenschaft der kristallinisch-flüssigen Monotropie und das Vorhandensein zweier fester Phasen zu beobachten.

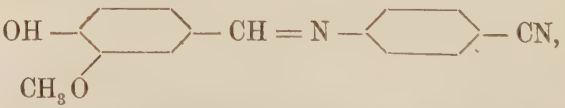
Piperonal-p-cyananilin.



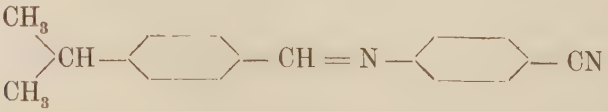
Aus Alkohol grosse bräunliche rhombische Tafeln.

Aus reinem Aceton schmutzigweisse glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 160°. Wie aus der Struktur des Moleküls zu ersehen ist, ist die Aussicht, in dem Piperonal-p-cyananilin eine kristallinisch-flüssige Substanz zu finden, wegen der Verzweigung im Aldehydrest nur sehr gering. Demzufolge fand ich auch bei der Beobachtung unter dem Polarisationsmikroskop keine diesbezügliche Erscheinung; jedoch konnte ich einmal zwei feste Phasen beobachten, eine zwischen gekreuzten Nikols helle und eine dunkle, welche letztere sich bei kurzem Anwärmen über die ganze Masse hin verbreitete.

Sodann versuchte ich nach dem erwähnten Verfahren noch die Kondensationsprodukte des p-Cyananilins mit Vanillin, also folgenden Körper



und mit Cuminaldehyd, also eine Verbindung von der Strukturformel



herzustellen. In beiden Fällen hinterblieb nach dem Verdunsten des Alkohols ein Lack, der nicht zur Kristallisation zu bringen war; bei der letzten Verbindung zeigten sich nach langer Zeit allerdings Anfänge einer Neigung, kristallinisch zu werden.

B. p-Chloranilin
p-Bromanilin.

Azoverbindungen:

Die Phenolazoverbindungen des p-Chlorbenzols und des p-Brombenzols wurden durch Diazotieren der betreffenden Aniline und Kuppeln der Diazoniumchloride mit Phenol erhalten.

1 Mol des Amins wird in der 3 Mol entsprechenden Menge Salzsäure gelöst bez., wenn dies wegen der Schwerlöslichkeit des betreffenden salzsauren Salzes nicht angeht, zu möglichst feiner Suspension gebracht und dann unter guter Kühlung tropfenweise mit einer etwa 10%igen Natriumnitritlösung versetzt, bis eine Probe der Diazolösung auf Jodkaliumstärkepapier eine blaue Färbung hervorruft. Wenn diese auch nach Verlauf von 5 Minuten, während dem die Lösung tüchtig gerührt wird, noch eintritt, ist die Diazotierung beendet. Die vollkommen klare, eventuell filtrierte Diazoniumchloridlösung wird dann in kleinen Portionen in eine alkalische Phenolatlösung (1 Mol Phenol) eingetragen, deren Alkali so bemessen ist, dass solches auch am Ende des Kuppelungsprozesses noch nachzuweisen ist. Die Reaktion gibt sich äusserlich durch eine intensive Rotfärbung zu erkennen. Gegen Ende scheidet sich das Salz des Farbstoffes in rötlichen Flocken ab. Durch Neutralisation der alkalischen Lösung mit Essigsäure unter einem kleinen Überschuss an letzterer wird der freie Oxyazokörper gewonnen.

Benzoylierung der Phenolazoverbindung.

Das Benzoylprodukt wird durch Schütteln der alkalischen Lösung des Oxyazokörpers mit Benzoylchlorid erhalten. Da trockenes Halogenbenzolazophenol sich in Kalilauge nur schlecht lösen lässt, nimmt man es zweckmässig gleich in seinem ursprünglichen noch feuchten Zustande nach gutem Auswaschen mit Wasser in Kalilauge auf. Mit fortschreitender Bildung der Benzoylverbindung verschwindet die rote Farbe

der Lösung. Wenn der Geruch nach Benzoylchlorid ev. nach neuem Zufügen von Kalilauge verschwunden ist, wird das Produkt abfiltriert. Diesem haftet gewöhnlich immer noch etwas Benzoylchlorid an, das durch Verreiben der Substanz in einer Porzellanschale mit neuer Kalilauge entfernt wird. Durch Umkristallisieren aus reinem Aceton schliesslich wird das Benzoat in schön kristallisierter Form erhalten.

Acetylierung der Phenolazoverbindung.

Zu diesem Zwecke wird der trockene Oxyazokörper mit etwa der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas geschmolzenem Natriumacetat 3 Stunden im Wasserbade erwärmt. Nach dieser Zeit ist für gewöhnlich die Acetylierung beendet. Die Masse wird jetzt in Alkali-haltiges Wasser unter Umrühren eingegossen und das Acetat zweckmässig aus reinem Aceton umkristallisiert.

p-Chlorbenzolazophenolbenzoat.

$$Cl \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot COC_6H_5.$$

Das Benzoat kristallisiert aus Aceton in orangefarbenen länglichen Tafeln und schmilzt nach vorhergehendem Erweichen bei 148°.

p-Chlorbenzolazophenolacetat.

$$Cl \cdot C_6H_4 \cdot N = O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot COCH_3.$$

Das Acetat scheidet sich aus Aceton in Gestalt orangefarbener gut ausgebildeter Nadeln ab und schmilzt nach vorhergehendem Erweichen bei etwa 149°.

p-Brombenzolazophenolbenzoat.

$$Br \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot COC_6H_5.$$

Das Benzoat des Brom-haltigen Oxyazokörpers bildet aus Aceton orangefarbene dünne Täfelchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 171° und erleidet auch bei wiederholtem Umkristallisieren keine Änderung.

p-Brombenzolazophenolacetat.

$$Br \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot COCH_3.$$

Dies Acetat ist schwerer löslich in Aceton als die entsprechende Chlorverbindung; gut ausgebildete orangefarbene Täfelchen; Schmelzpunkt 158°.

Hewitt, Moore und Pitt,[1]) die diese Substanzen auch dargestellt hatten, machen über ihre Schmelzpunkte Angaben, die sich nicht ganz mit meinen Beobachtungen decken; sie haben ihre Substanzen allgemein aus Alkohol umkristallisiert. Es lassen sich daher die Abweichungen der genommenen Schmelzpunkte voneinander vielleicht so erklären, dass infolge der Kristallisationen aus verschiedenen Lösungsmitteln ev. noch bei verschieden hohen Temperaturen zwei polymorphe feste Modifikationen entstehen, die sich ja oft durch verschiedene Schmelzpunkte auszeichnen, eine Erklärung, die auch Groth[2]) für die beobachteten Anomalien der Schmelzpunkte organischer Substanzen gegeben hat. Ausserdem fanden auch die zuerst genannten Autoren die Schmelzpunkte ihrer Grundsubstanzen nicht vollkommen übereinstimmend mit den Angaben von Heumann und Oeconomides,[3]) die zuerst Halogenbenzolazophenole dargestellt haben. Unter dem Polarisationsmikroskop konnte ich allerdings nicht zwei verschiedene feste Phasen beobachten. Die Substanzen zeigen auch keine kristallinisch-flüssigen Erscheinungen weder für sich noch in den verschiedenartigsten Mischungen. So wurde einmal das Benzoat zusammen mit dem entsprechenden Acetat untersucht, dann das Benzoat der Chlorverbindung mit dem Acetat der Bromverbindung und das Benzoat der Bromverbindung mit dem Acetat der Chlorverbindung. Auch in Mischungen mit Cinnamenylacrylsäure konnte eine kristallinisch-flüssige Phase nicht beobachtet werden.

1) Ber. d. dtsch. chem. Ges. 26, 2978 und 31, 2116.
2) Einleitung in d. chem. Kristallographie, 1904, S. 23.
3) Ber. d. dtsch. chem. Ges. 20, 906.

C. p-Jodanilin.

Um den Einfluss von Jod auf Bildung kristallinisch-flüssiger Erscheinungen am Aminrest in para-Stellung zu untersuchen, ging ich von der einfachsten Substanz dieser Art, dem p-Jodanilin, aus. Ich stellte davon einmal verschiedene Arylidenamine und dann auch einige Azoverbindungen dar.

Arylidenamine.

Benzal-p-jodanilin.

$C_6H_5 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot J.$

Man erwärmt eine ziemlich conc. alkoholische Lösung von 3 g p-Jodanilin und 1,5 g Benzaldehyd einige Zeit auf dem Wasserbade. Dabei fällt das Kondensationsprodukt in reichlicher Menge aus.

Farblose Blättchen aus Alkohol; Schmelzpunkt 86°.

Das Benzal-p-jodanilin ist nicht kristallinisch-flüssig. Wenn sich bei dieser Substanz die Polymorphie auch nicht auf verschiedene Aggregatzustände erstreckt, so zeigt sie doch zwei verschiedene feste Phasen, nämlich zuerst eine strahlige, die bei Abnahme der Temperatur von einer zweiten, aus warzenförmigen Gebilden bestehenden „verzehrt“ wird.

Analyse:

0,3022 g Substanz gaben 11,8 ccm N bei 19° und 742 mm Druck.

Berechnet für $C_{13}H_{10}NJ$:	Gefunden:
$N = 4{,}56\,\%$.	$N = 4{,}46\,\%$.

p-Methylbenzal-p-jodanilin.

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot J.$

Diese Verbindung entsteht durch kurzes Erwärmen molekularer Mengen p-Tolylaldehyd und p-Jodanilin in alkoholischer Lösung. Die Kristallmasse wird aus einer Mischung von Benzol und Alkohol umkristallisiert und gibt dabei weisse Blättchen; nicht kristallinisch-flüssig; Schmelzpunkt 144°.

p-Oxybenzal-p-jodanilin.

$$OH \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot J.$$

Mischt man molekulare Mengen von p-Oxybenzaldehyd und p-Jodanilin in alkoholischer Lösung zusammen und erwärmt kurze Zeit, so färbt sich die Lösung grün, und bei weiterem Erhitzen fällt auch das Kondensationsprodukt aus. Grünlichgelbe Nadeln aus Alkohol. Bei dem Schmelzpunkt (203°) erleidet die Substanz teilweise Zersetzung.

Da das p-Oxybenzal-p-jodanilin in seinem Molekül tautomeren Hydroxylwasserstoff aufweist, war bei diesem Körper auf kristallinisch-flüssige Eigenschaften, ganz abgesehen von der geringen liquokristallinen Energie des Jods, nicht zu rechnen,[1]) was auch durch die mikroskopische Untersuchung bestätigt wurde. Die entsprechenden Benzoyl- und Acetylverbindungen erwiesen sich auch als nicht kristallinisch-flüssig.

Benzoyl-p-oxybenzal-p-jodanilin.

$$C_6H_5CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot J.$$

Die Oxybenzalverbindung wird in überschüssiger Kalilauge gelöst und mit Benzoylchlorid geschüttelt. Die dabei unter Entfärbung der Lösung sich ausscheidende Benzoylverbindung kristallisiert aus Alkohol in hell-weissen gut ausgebildeten dünnen Tafeln und schmilzt bei 215—216°.

Acetyl-p-oxybenzal-p-jodanilin.

$$CH_3CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot J.$$

Das auf die übliche Weise durch Erwärmen der Oxybenzalverbindung mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas geschmolzenem Natriumacetat erhaltene Produkt konnte nicht in gut kristallisierter Form erhalten werden. Demzufolge zeigt die Substanz auch keinen scharfen Schmelzpunkt; nach dem Schmelzen erstarrt sie nur schwierig wieder, besser beim Reiben mit einer Nadel und zwar dann in Form prismatischer weisser Nadeln, während die freie Oxybenzalverbindung eine grün-gelbe Farbe besitzt.

1) Vorländer, Kristallinisch-flüssige Substanzen.

Anisal-p-jodanilin.

$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot J.$

Schon in der Kälte findet beim Vereinigen alkoholischer Lösungen von molekularen Mengen Anisaldehyd und p-Jodanilin eine Abscheidung des Reaktionsproduktes statt, die noch durch kurzes Erwärmen vermehrt wird. Beim Umkristallisieren aus einer Mischung von Benzol und Alkohol erhält man grau-weisse Blättchen; Schmelzpunkt 152°.

Die Substanz ist nicht kristallinisch-flüssig.

Analyse:

0,2854 g Substanz gaben 11,6 ccm N bei 21° und 744 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{12}ONJ$:	Gefunden:
$N = 4{,}15\,\%$.	$N = 4{,}62\,\%$.

p-Äthoxybenzal-p-jodanilin.

$C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot J.$

Auch diese Verbindung, die analog der vorhergehenden dargestellt wurde, ist nicht kristallinisch-flüssig. Sie kristallisiert aus Alkohol in weissgrünen Blättchen und schmilzt bei 136°.

p-Cyanbenzal-p-jodanilin.

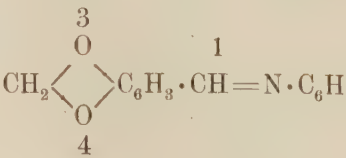
$CN \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot J.$

Zur Gewinnung dieses Körpers war längeres Erwärmen der beiden Komponenten in alkoholischer Lösung nötig.

Feine grüne Nadeln; Schmelzpunkt 163°.

Die Substanz zeigt keine liquo-kristallinen Erscheinungen, jedoch 2 feste Phasen, eine tafelartig-strahlige und eine schuppenförmige.

Piperonal-p-jodanilin.



Piperonal kondensiert sich dagegen wieder leicht mit p-Jodanilin. Das Kondensationsprodukt kristallisiert aus Alkohol in der für die Arylidenverbindungen des Amins charakteristischen Blättchenform. Die Substanz schmilzt bei 133°, ohne eine kristallinisch-flüssige Phase zu bilden.

Terephtalal-bis-p-jodanilin.

$$J \cdot C_6H_4 \cdot N = HC \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot J.$$

Um diesen Körper möglichst frei von Nebenprodukten zu erhalten, empfiehlt es sich, etwas mehr als 2 Mol p-Jodanilin mit 1 Mol Aldehyd in alkoholischer Lösung zur Reaktion zu bringen. Diese gibt sich äusserlich durch einen Farbumschlag der Lösung von braun zu grün zu erkennen. Nach kurzem Erwärmen scheidet sich dann ein mikrokristallinisches grüngelbes Pulver ab. Die Verbindung kristallisiert aus Benzol in schönen goldgelben Blättchen und ist enantiotrop kristallinisch-flüssig. Sie schmilzt bei 262° unter geringer Zersetzung zu einer zähen schlierendurchsetzten anisotropen Flüssigkeit, die nach weiterem Erhitzen bei 268° mit einem Saum heller doppelbrechender Tropfen in die isotrope Schmelze übergeht. Beim Abkühlen lässt sich hier besonders gut das allmähliche Zäherwerden der kristallinischen Flüssigkeit mit der Abnahme der Temperatur erkennen.

Azoverbindungen:

Ebenso wie die dargestellten Arylidenverbindungen des p-Jodanilins, von einer Substanz abgesehen, nicht kristallinisch-flüssig sind, so weisen auch die nachfolgend beschriebenen Azoverbindungen nach meinen Beobachtungen keine derartigen Eigenschaften auf, weder für sich noch in Mischungen.

p-Jodbenzolazophenol.

$$J \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot OH.$$

Dieser Oxyazokörper wird nach der unter p-Chloranilin und p-Bromanilin angegebenen allgemeinen Vorschrift leicht

erhalten. In Alkohol ist er schwer löslich, leichter in Aceton. Aus Benzol kristallisiert er in braunen Täfelchen; Schmelzpunkt 159°.

p-Jodbenzolazophenolbenzoat.

$$J \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot COC_6H_5.$$

Die Methode von Schotten-Baumann gibt auch hier gute Resultate.

Aus Aceton rotbraune Oktaeder; Schmelzpunkt 186°.

p-Jodbenzolazophenolacetat.

$$J \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot COCH_3.$$

Das Acetat wird auf dieselbe Weise wie die entsprechende Chlor- und Bromverbindung dargestellt und kristallisiert aus Benzol in Gestalt brauner Prismen; Schmelzpunkt 163°.

Wie ich schon erwähnt habe, ist die p-Nitrobenzoesäure kristallinisch-flüssig. Um nun die Frage zu entscheiden, ob vielleicht auch Jod an Stelle der Nitrogruppe in dieser Säure, wenn auch nicht direkt, so doch nachher vielleicht in Mischungen der Säure mit anderen Substanzen, liquokristalline Eigenschaften hervorrufen kann, stellte ich anschliessend die p-Jodbenzoesäure und ihr bis dahin unbekanntes Nitril dar.

p-Jodbenzoesäure.

$$J \cdot C_6H_4 \cdot COOH.$$

Diese Säure ist von Körner[1]) durch Oxydation von p-Jodtoluol mit Chromsäuregemisch erhalten worden. Ich ging zu ihrer Gewinnung von der p-Amidobenzoesäure aus, in der ich die NH_2-Gruppe über die Diazoverbindung durch Jod ersetzte. Die Ausbeute nach dieser Methode ist recht befriedigend.

Aus verdünntem Alkohol Blättchen; Schmelzpunkt unter vorheriger Sublimation bei 259°.

Auch bei dieser Substanz ist die Wirkung von Jod zu gering, um kristallinisch-flüssige Erscheinungen zu bringen,

1) Ztschr. f. Chem. 1868, 327.

zumal sie auch in Mischung mit Cinnamenylacrylsäure kein doppeltes Schmelzen resp. Erstarren aufwies.

p-Jodbenzonitril.

$J \cdot C_6H_4 \cdot CN$.

Zur Darstellung dieses Nitrils konnte ich von beiden der schon mehrfach erwähnten Amine, sowohl vom p-Jodanilin wie vom p-Cyananilin, ausgehen. Ich wählte das letztere und verfuhr wie folgt:

5 g p-Cyananilin werden in einem Gemisch von 15 ccm conc. Salzsäure und 75 ccm Wasser gelöst und unter guter Kühlung mit 3,5 g Natriumnitrit, gelöst in 20 ccm Wasser, diazotiert. Nach etwa einer Stunde wird die Diazolösung portionsweise zu einer Auflösung von 12,5 g Jodkalium in 25 ccm Wasser hinzugegeben. Unter Stickstoff-Entwicklung findet dabei starkes Aufschäumen statt. Die Masse wird dann einen Tag sich selbst überlassen und die Reaktion darauf durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Nach dem Erkalten wird zwecks Lösung des ausgeschiedenen freien Jods Kalilauge zugegeben und das immerhin noch braune Rohprodukt abfiltriert. Dies kristallisiert aus stark verdünntem Alkohol in fast farblosen Nadeln mit dem Schmelzpunkt 124,5°. Es ist wie die dazugehörige Säure nicht kristallinisch-flüssig, auch nicht in Mischungen, z. B. mit p-Nitrobenzonitril.

Analyse:

I. 0,4294 g Substanz gaben 23,8 ccm N bei 19° und 746 mm Druck.

II. 0,1698 g Substanz gaben 0,1750 g AgJ.

Berechnet für C_7H_4NJ:	Gefunden:
N = 6,11 %	N = 6,36 %
J = 55,46 %	J = 55,71 %.

II. Derivate der Halogenbenzaldehyde.

A. Halogen in para-Stellung.

Die dargestellten Kondensationsprodukte der para-Halogenbenzaldehyde zeigten abgesehen von denen mit p-Aminobenzoesäure und Benzidin bei der Prüfung unter dem Polarisationsmikroskop keine kristallinisch-flüssigen Eigenschaften.

p-Chlorbenzaldehyd.

Der p-Chlorbenzaldehyd ist neben anderen Methoden aus p-Chlorbenzylchlorid[1]) und durch Verseifung von p-Chlorbenzalchlorid[2]) dargestellt worden, und dann von R. v. Walter und W. Raetze[3]) aus p-Aminobenzaldehyd.

Ich benutzte im allgemeinen die letzte Vorschrift; jedoch ging ich dabei vom p-Nitrobenzaldehyd aus, den ich mit Zinnchlorür und Salzsäure reduzierte. Dadurch wurde eine Schwierigkeit bei der Darstellung umgangen, von der die letztgenannten Autoren zu berichten wissen, nämlich die, dass der p-Aminobenzaldehyd von ihnen nur sehr schwer in Lösung gebracht werden konnte. Der dann wie üblich diazotierte Aldehyd wurde weiter in eine erwärmte salzsaure Kupferchlorürlösung allmählich eingetragen und der sich dabei als Öl abscheidende p-Chlorbenzaldehyd durch Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat erstarrte in Form feiner zusammenbackender Nadeln. Nach dem Trocknen wurde zur Reinigung fraktioniert und der Aldehyd in der Fraktion 213—215° aufgefangen.

Im Gegensatz zu Ammoniak, zu dem nur geringe Reaktionsneigung vorhanden ist, bildet er mit aromatischen Aminen in alkoholischer Lösung leicht Kondensationsprodukte, die alle ausgeprägte Kristallisationsfähigkeit besitzen.

---

1) Beilstein u. Kuhlberg, Lieb. Ann. 147, 352.
2) Lieb. Ann. 247, 368. Erdmann u. Kirchhoff.
3) Journ. f. prakt. Chem. II. 65, 258.

p-Chlorbenzalanisidin.

$Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$.

Zur Darstellung dieses Körpers werden molekulare Mengen Aldehyd und Amin in alkoholischer Lösung vereinigt. Schon in der Kälte findet Reaktion statt, die aber zweckmässig noch durch kurzes Erwärmen unterstützt wird.

Aus Alkohol glänzende grünliche Blättchen; Schmelzpunkt 124,5°.

Die Substanz ist, wie erwähnt, nicht kristallinisch-flüssig, zeigt aber zwei auch drei feste Phasen, nämlich eine aus der amorphen Schmelze in dünnen Lamellen strahlig auskristallisierende Modifikation, die scheinbar noch in eine andere ähnliche übergeht, worauf sie von der letzten aus kleinen Blättchen bestehenden „verzehrt" wird.

p-Chlorbenzalphenetidin.

$Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$.

In gleicher Weise wie mit Anisidin kondensiert man auch hier entsprechende Mengen und erhält dann aus Alkohol grünlich-weisse Blättchen; Schmelzpunkt 122°.

Bei dieser Verbindung konnten zwei feste Modifikationen beobachtet werden. Beim Abkühlen lagert sich die erste, direkt aus der Schmelze in strahlig angeordneten Platten auskristallisierende Modifikation in eine zweite um, die die Gestalt kleiner Schuppen besitzt.

p-Chlorbenzal-p-chloranilin.[1])

$Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot Cl$.

Die Angabe in der Literatur, dass dieser Körper aus Alkohol in Nadeln mit Blättchen vermischt kristallisiert, kann ich nicht bestätigen, da ich aus diesem Lösungsmittel nur einheitliche schöne grün-gelbe Nadeln erhielt; Schmelzpunkt 112°.

Die a. O. gefundenen verschiedenen Kristallformen lassen sich vielleicht auch wieder so erklären, dass die

1) R. v. Walter u. W. Raetze, Journ. f. prakt. Chem. II. 65, 265.

Substanz bei verschiedenen Temperaturen in zwei polymorphen Modifikationen auskristallisiert.

p-Chlorbenzal-p-bromanilin.

$Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot Br$.

p-Bromanilin kondensiert sich ebenfalls leicht mit p-Chlorbenzaldehyd. Das entstehende Produkt kristallisiert aus Alkohol in Gestalt grün-weisser länglicher Tafeln und schmilzt bei 123—124°.

p-Chlorbenzal-p-jodanilin.

$Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot J$.

Die Verbindung kristallisiert aus Alkohol in glänzenden weissen Blättchen und schmilzt, ohne kristallinisch-flüssig zu werden, bei 140°.

p-Chlorbenzal-p-aminobenzoesäure.

$Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot COOH$.

Mischt man alkoholische Lösungen gleicher Mengen der beiden Komponenten zusammen und erhitzt einige Zeit auf dem Wasserbade, so bildet sich die Säure in reichlicher Menge. Sie kristallisiert aus Alkohol in hellgelben Nadeln und ist enantiotrop kristallinisch-flüssig.

Die Substanz bildet bei 260° eine sehr zähflüssige anisotrope Schmelze; bei weiterem Erhitzen wird diese dünnflüssig und gerät unter Bildung wurmartiger Formen in lebhafte Bewegung, bis sie bei etwa 263° isotrop wird. Beim Erkalten scheiden sich dann zuerst doppelbrechende Tröpfchen aus, wonach sich der umgekehrte Vorgang abspielt.

Analyse:

I. 0,2299 g Substanz gaben 11,4 ccm N bei 18° und 742 mm Druck.

II. 0,2064 g Substanz gaben 0,4881 g CO_2 und 0,0787 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2NCl$:	Gefunden:
C = 64,72%	C = 64,50%
H = 3,89%	H = 4,26%
H = 5,93%.	H = 5,68%.

Äquivalentgewichtbestimmung.

0,1582 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 7,9 ccm Barytlösung f = 0,0778 (Indikator: Phenolphtalein).

Als Äquivalentgewicht für $C_{14}H_{10}O_2NCl$

Berechnet:	Gefunden:
259,6	257.

Di-p-Chlorbenzalbenzidin.[1])

$Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N = HC \cdot H_4C_6 \cdot Cl.$

Um die Bildung des monosubstituierten Diamins zu vermeiden, empfiehlt es sich, bei der Darstellung etwas mehr als 2 Mol Aldehyd auf 1 Mol Benzidin zu verwenden. Die aus Alkohol in gelbgrünen Blättchen kristallisierende Substanz ist enantiotrop kristallinisch-flüssig, und zwar mit einem Existenzgebiet von 265° bis etwa 318°. Lit: Schmelzpunkt 264°.

p-Brombenzaldehyd.

Dieser Aldehyd ist bereits auf folgenden Wegen dargestellt worden, einmal durch Oxydation von Äthyl-p-brombenzyläther mit Salpetersäure[2]) und dann aus p-Bromtoluol und Chromylchlorid.[3]) Ich benutzte als Ausgangssubstanz den p-Nitrobenzaldehyd und, indem ich das Verfahren zur Gewinnung des p-Chlorbenzaldehyds in entsprechender Weise modifizierte, erhielt ich den gewünschten Aldehyd in relativ guter Ausbeute mit dem von Jackson und White[4]) angegebenen Schmelzpunkt von 57°.

Angaben über Kondensationsprodukte des p-Brombenzaldehyds mit aromatischen Aminen habe ich in der Literatur nicht gefunden. Sie sind wie die entsprechenden p-Chlorbenzalverbindungen in alkoholischer Lösung gut zu erhalten

1) R. v. Walter und W. Raetze, Journ. f. prakt. Chem. II. 65, 265.

2) Errera, Gaz. chim. ital. 17, 206.

3) Wörner, Ber. d. dtsch. chem. Ges. 29, 153.

4) Ber. d. dtsch. chem. Ges. 11, 1043.

und haben mit diesen in ihrem Kristallisationsverhalten grosse Ähnlichkeit.

p-Brombenzalanisidin.

$Br \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$.

Die alkoholische Lösung färbt sich beim Vereinigen der beiden Komponenten intensiv gelb und nach kurzem Erwärmen fällt das gebildete Arylidenamin in Form feiner gelblicher Tafeln aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 146°. Im Gegensatz zur entsprechenden Chlorverbindung konnte ich an dieser eine zweite feste Modifikation nicht beobachten.

p-Brombenzalphenetidin.

$Br \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$.

Diese Substanz, die auf die angegebene Weise leicht zu erhalten ist, ist zwar nicht kristallinisch-flüssig, besitzt aber zwei feste Modifikationen, und zwar zeigt sie beim Erkalten zuerst eine Phase von strahliger Kristallstruktur, die durch eine von verschiedenen Punkten sich konzentrisch ausbreitende, rechteckig-taflige Form verzehrt wird. Aus Alkohol dünne glänzende gelbe Tafeln; Schmelzpunkt 129°.

p-Brombenzal-p-chloranilin.

$Br \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot Cl$.

Kurzes Erhitzen genügt, um die Reaktion, die schon in der Kälte beginnt, zur Vollendung zu bringen. Aus Alkohol goldglänzende längliche Tafeln; Schmelzpunkt 119°.

p-Brombenzal-p-bromanilin.

$Br \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot Br$.

Unter der sich vollziehenden Kondensation färbt sich die Lösung grünlich und bald danach scheidet sich das gebildete Kondensationsprodukt ab, das aus Alkohol in goldglänzenden Tafeln kristallisiert; Schmelzpunkt 140°.

p-Brombenzal-p-jodanilin.

$Br \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot J$.

p-Jodanilin reagiert mit dem Aldehyd ohne jede Färbung der Lösung, auch die ausfallenden Kristallmassen sind farblos. Aus Alkohol farblose glänzende Blättchen; Schmelzpunkt 168°.

p-Brombenzal-p-aminobenzoesäure.

$Br \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot COOH.$

Während bisher die beschriebenen p-Brombenzalderivate sich als nicht kristallinisch-flüssige zu erkennen gaben, zeigte diese Säure ausgesprochene liquo-kristalline Eigenschaften sowohl beim Aufschmelzen wie beim Erstarren. Die Erscheinungen dabei sind ziemlich die gleichen wie bei der p-Chlorbenzal-p-aminobenzoesäure. Die kristallinisch-flüssige Phase besteht zwischen 272—274°. Die wie üblich dargestellte Säure kristallisiert aus Alkohol in kleinen sich zusammenballenden Nadeln.

Analyse:

0,2116 g Substanz gaben 9,2 ccm N bei 18,5° und 743 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2NBr$:	Gefunden:
$N = 4{,}60\%$	$N = 4{,}98\%$.

Äquivalentgewichtsbestimmung:

0,1537 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 6,7 ccm Barytlösung f = 0,0778 (Indikator: Phenolphtalein).

Als Äquivalentgewicht für $C_{14}H_{10}O_2NBr$

Berechnet:	Gefunden:
304	295.

Di-p-Brombenzalbenzidin.

$Br \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N = HC \cdot H_4C_6 \cdot Br.$

Gibt man eine alkoholische Lösung von 1 Mol Benzidin zu einer solchen von etwas mehr als 2 Mol p-Brombenzaldehyd hinzu, so erstarrt letztere zu einem gelben Kristallbrei, der durch nachträgliches Erhitzen noch an Konsistenz zunimmt, und man erhält so aus Alkohol gelbe lanzettförmige Blättchen, die einen doppelten Schmelzpunkt besitzen. Die Substanz

ist enantiotrop kristallinisch-flüssig. Sie geht bei 285° in die anisotrope Schmelze über, die bei etwa 312° unter teilweiser Zersetzung isotrop wird.

p-Jodbenzaldehyd.

Über diesen Aldehyd findet sich in der Literatur neben einer kurzen Notiz von Jackson und White,[1]) die nicht viel mehr als die Angabe des damals bestimmten Schmelzpunktes bringt, erst in einer Untersuchung von Hantzsch[2]) eine Beschreibung der Darstellung. Die Methode läuft darauf hinaus, dass man, ausgehend vom p-Nitrobenzaldehyd, durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure zum p-Aminobenzaldehyd und durch Versetzen mit einer Natriumnitritlösung zu dem entsprechenden Diazoniumchlorid gelangt. Durch Zufügen einer wässrigen Lösung von Jodkali entsteht dann bekanntlich die entsprechende Jodverbindung. Das sich dabei ausscheidende freie Jod wird durch Natriumbisulfit beseitigt und der p-Jodbenzaldehyd mit Wasserdampf übergetrieben. Nachdem er dann noch mittelst verdünnter Sodalösung von etwa entstandener p-Jodbenzoesäure befreit worden ist, wird er aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Ich erhielt ihn so in schneeweissen dünnen Tafeln. Den Schmelzpunkt fand ich übereinstimmend mit Hantzsch bei 77°, während ihn Jackson und White bei 73° angeben. Während der p-Jodbenzaldehyd und seine Derivate sonst im allgemeinen noch wenig untersucht sind, hat ihn aus naheliegenden Gründen speziell die Chemie der Jodo- und Jodosoverbindungen benutzt, um an einigen Verbindungen mit ihm ihre Untersuchungen anzustellen. So ist von Willgerodt schon das p-Jodbenzylidenanilin[3]) und das Di-p-Jodbenzylidenbenzidin[4]) erhalten und untersucht worden.

---

1) Ber. d. dtsch. chem. Ges. 11, 1043.
2) Ztschr. f. physik. Chem. 13, 520.
3) Ber. d. dtsch. chem. Ges. 38, 3451.
4) Ber. d. dtsch. chem. Ges. 38, 1478.

Äusserlich unterscheiden sich die dargestellten Kondensationsprodukte des p-Jodbenzaldehyds nur wenig von den entsprechenden Chlor- und Brom-haltigen Verbindungen.

p-Jodbenzalanisidin.

$$J \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3.$$

Um diesen Körper zu erhalten, löst man äquimolekulare Mengen Aldehyd und Amin in Alkohol und erwärmt die gemeinsame Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade.

Dünne fast weisse Blättchen aus Alkohol; Schmelzpunkt 181°.

p-Jodbenzalphenetidin.

$$J \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5.$$

Zu dieser Kondensation wurde frisch destilliertes Phenetidin verwandt. Aber erst nach längerem Erwärmen schied sich, nachdem die Lösung eine grünliche Farbe angenommen hatte, das Kondensationsprodukt ab. Es kristallisiert aus Alkohol in schönen hellgelben Täfelchen und schmilzt bei 158°.

p-Jodbenzal-p-chloranilin.

$$J \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot Cl.$$

Auch hier führt die Vereinigung gleichmolekularer Mengen der Ausgangssubstanzen in alkoholischer Lösung und darauf folgendes kurzes Erwärmen sicher zum Ziele. Diese Verbindung kristallisiert im Gegensatz zu den beiden entsprechenden gefärbten Chlor- und Brombenzalverbindungen in fast weissen glänzenden Täfelchen; Schmelzpunkt 139°.

p-Jodbenzal-p-bromanilin.

$$J \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot Br.$$

Auch hier geht die Reaktion wie bei fast allen Derivaten schon in der Kälte vor sich. Wenn man dann die Lösung mitsamt der schon ausgeschiedenen Kristallmasse noch einige Zeit erhitzt, erzielt man eine recht gute Ausbeute. Die Verbindung kristallisiert aus Alkohol in glänzenden Blättchen und schmilzt bei 171°.

p-Jodbenzal-p-jodanilin.

$J \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot J$.

Verfährt man bei der Kondensation mit p-Jodanilin ebenso wie bei der mit p-Chloranilin, so erscheinen in der Lösung schwebend Blättchen, die infolge ihrer ausserordentlich dünnen Beschaffenheit zumal bei auffallendem Sonnenlicht in schönen Interferenzfarben erstrahlen; Schmelzpunkt 208°.

p-Jodbenzal-p-aminobenzoesäure.

$J \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot COOH$.

Die Darstellung dieser Säure gestaltet sich ganz so wie die der analogen. Das ausgeschiedene Produkt löst man wieder und lässt nach Filtrieren langsam auskristallisieren. Dabei werden aus Alkohol gelbliche, sehr feine Täfelchen erhalten.

Die Säure ist enantiotrop kristallinisch-flüssig. Zum Aufschmelzen unter dem Polarisationsmikroskop musste das Gebläse zu Hilfe gezogen werden, da das Existenzgebiet ihrer liquo-kristallinen Phase ziemlich hoch bei 279—287° liegt. Die dabei sich abspielenden Erscheinungen sind wesentlich dieselben, wie sie bei der p-Chlorbenzal-p-aminobenzoesäure beschrieben sind.

Analyse:

I. 0,2639 g Substanz gaben 10,1 ccm N bei 21° und 731 mm Druck.

II. 0,1732 g Substanz gaben 0,1160 g AgJ.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2NJ$:	Gefunden:
N = 3,99%	N = 4,27%
J = 36,17%	J = 36,20%.

Äquivalentgewichtsbestimmung.

I. 0,1546 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 5,6 ccm Barytlösung f = 0,0778 (Indikator: Phenolphtalein).

II. 0,1499 g Substanz verbrauchten desgleichen 5,55 ccm.

Als Äquivalentgewicht für $C_{14}H_{10}O_2NJ$.

Berechnet:	Gefunden:
351	I. 355
	II. 347.

Di-p-Jodbenzalbenzidin.

$$J \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N = HC \cdot H_4C_6 \cdot J.$$

Dieser bereits, wie ich schon bemerkt habe, von Willgerodt dargestellte Körper ist fast unlöslich in Alkohol. Aus Benzol kann er in schönen gelben Blättchen erhalten werden. Sein erster Schmelzpunkt liegt schon weit über 300°. Die Verbindung ist enantiotrop kristallinisch-flüssig, eine Eigenschaft, von der genannter Autor nichts erwähnt. Wegen der hohen Schmelztemperaturen ist eine mikroskopische Untersuchung sehr erschwert, und die Feststellung des Existenzgebietes der liquo-kristallinen Phase wird dadurch zur Unmöglichkeit gemacht, zumal sich die Substanz bei diesen Temperaturen schon zersetzt.

Ebensowenig wie die Kondensationsprodukte der p-Halogenbenzaldehyde mit aromatischen Aminen, von p-Aminobenzoesäure und Benzidin abgesehen, allein für sich geschmolzen kristallinisch-flüssige Eigenschaften erkennen lassen, ebensowenig konnte ich auch bei der Untersuchung von Mischungen diesbezügliche Erscheinungen konstatieren. Hierbei wurde so verfahren, dass einmal verschiedene Derivate eines Aldehyds, z. B. p-Chlorbenzalanisidin und p-Chlorbenzalphenetidin, dann entsprechende Derivate verschiedener Aldehyde, z. B. p-Chlorbenzalphenetidin und p-Brombenzalphenetidin gemischt wurden. Auch in der Schmelze der Cinnamenylacrylsäure gelöst, zeigt p-Chlorbenzalphenetidin kein doppeltes Erstarren.

Die nur mit geringen Abweichungen immer gleichbleibende Kristallstruktur dieser Kondensationsprodukte der drei p-Halogenbenzaldehyde ist ein schönes Beispiel für die Fähigkeit der Halogene, sich isomorph zu vertreten. Nur hinsichtlich der Färbung finden sich bei dem sonst, wie gesagt, fast vollkommen gleichen Äusseren dieser Substanzen einige

geringe Verschiedenheiten: die p-Jodbenzalverbindungen, soweit sie weiss resp. farblos sind, nehmen bei Ersatz von Jod durch Chlor einen grünlich-gelben Ton an, der durch den entsprechenden Eintritt von Brom noch vertieft wird.

B. Halogen in meta-Stellung.

m-Chlorbenzaldehyd.

Dieser Aldehyd ist ähnlich wie sein p-Isomeres durch Erhitzen von m-Chlorbenzylidenchlorid mit entwässerter Oxalsäure[1]) und aus m-Nitrobenzaldehyd durch Ersatz von NO_2 gegen Cl[2]) erhalten worden. Ich stellte ihn nach dieser Methode dar, verfuhr dabei aber nach der ursprünglichen Angabe, nach der Patentschrift[3]) der Höchster Farbwerke. Nach dieser geht man auch aus von dem m-Nitrobenzaldehyd, welcher nach dem Tiemann-Ludwigschen[4]) Verfahren reduziert wird, und tauscht unter Anwendung der Sandmeyerschen[5]) Methode die Amido-Gruppe des gebildeten m-Aminobenzaldehyds gegen Chlor aus. Nach der Destillation mit Wasserdampf wird der Aldehyd fraktioniert. Siedepunkt 213—214°.

m-Chlorbenzal-p-aminobenzoesäure.

$$Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot COOH.$$

Die Kondensation wird zweckmässig in konzentrierter alkoholischer Lösung ausgeführt; das sich dabei abscheidende Produkt kristallisiert aus Alkohol in schönen gelblichen Nadeln und schmilzt bei 205°.

Die Substanz ist monotrop kristallinisch-flüssig, die Erscheinung zeigt sich jedoch nur an bestimmten, vereinzelten Tropfen.

1) Erdmann, Kirchhoff, Lieb. Ann. 247, 368.

2) Erdmann, Schwechten, Lieb. Ann. 260, 59; Eichengrün, Einhorn, Lieb. Ann. 262, 135.

3) D. R. P. 31482; Friedl. I. 144.

4) Ber. d. dtsch. chem. Ges. 15, 2045.

5) Ber. d. dtsch. chem. Ges. 17, 1635.

Di-m-Chlorbenzalbenzidin.

$$Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N = HC \cdot H_4C_6 \cdot Cl.$$

Dies Benzidinderivat bildet sich beim Vereinigen von etwas mehr als 2 Mol Aldehyd mit einem Mol Diamin in alkoholischer Lösung schon in der Kälte und fällt nach kurzem Erwärmen in reichlicher Menge aus, da es in Alkohol sehr schwer löslich ist. Ein gutes Kristallisationsmittel dagegen ist Benzol, und es werden daraus goldglänzende Blättchen erhalten; Schmelzpunkt 210°.

Bei dieser Substanz konnte ich an einzelnen Tropfen ebenfalls noch kristallinisch-flüssige Monotropie beobachten.

m-Brombenzaldehyd.

Zu den beiden folgenden Kondensationen stand mir ein älteres Präparat von m-Brombenzaldehyd zur Verfügung. Durch zweimaliges Fraktionieren erhielt ich daraus eine Fraktion vom Siedepunkt 215° bis 222°, die im allgemeinen die Eigenschaften besass, welche Einhorn und Gernsheim[1]) für diesen Aldehyd angeben. Literatur: Siedepunkt 215—216°.

m-Brombenzal-p-aminobenzoesäure.

$$Br \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot COOH.$$

Lässt man bei der Darstellung dieses m-Isomeren der Brombenzal-p-Aminobenzoesäure die Ausgangssubstanzen in alkoholischer Lösung aufeinander einwirken, und erwärmt man dann diese Lösung einige Zeit, so scheiden sich feine gelbliche Nadeln ab; Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Benzol 210°.

Bei dem erhaltenen Produkt konnte eine kristallinisch-flüssige Phase auch bei Beobachtung kleinster Tropfen nicht erkannt werden.

Analyse:

I. 0,1986 g Substanz gaben 0,4192 g CO_2 und 0,0672 g H_2O.

II. 0,2080 g Substanz gaben 0,4368 g CO_2 und 0,0681 g H_2O.

1) Lieb. Ann. 284, 141.

III. 0,1956 g Substanz gaben 8,6 ccm N bei 18° und 746 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2NBr$:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 55,25%	C = 57,57%	57,26%
H = 3,32%	H = 3,79%	3,66%
N = 4,60%	N = 5,06%	—

Äquivalentgewichtsbestimmung.

I. 0,1526 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 6,75 ccm Barytlösung f = 0,0778 (Indikator: Phenolphtalein).

II. 0,1546 g Substanz verbrauchten 6,9 ccm Barytlösung.

Als Äquivalentgewicht für $C_{14}H_{10}O_2NBr$

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
304	291	288.

Diese mit den theoretisch berechneten, wenig gut übereinstimmenden praktisch gefundenen Werte sind jedenfalls darauf zurückzuführen, dass der zu der Kondensation benutzte m-Brombenzaldehyd mit dem entsprechenden Chlorderivat möglicherweise infolge unzweckmässiger Darstellung — diazotieren in salzsaurer, anstatt in bromwasserstoffsaurer Lösung — verunreinigt war, zumal in diesem Falle durch Fraktionieren dann auch wegen der nahe liegenden Siedepunkte — m-Chlorbenzaldehyd siedet bei 213 - 214°; m-Brombenzaldehyd siedet bei 215—216° — eine Trennung der Aldehyde nicht zu erzielen war. Für die teilweise Vertretung des schweren Brom durch das leichtere Chlor, das auch nachher in den Kondensationsprodukten wegen der nahezu gleichen Kristallisationsverhältnisse dieser nicht unschädlich zu machen ist, spricht sowohl das Analysenergebnis — zu hohe Prozentzahlen — als auch die Äquivalentgewichtsbestimmung — zu niedriges Äquivalentgewicht. Die letztere Bestimmung zeigt auch, dass die Annahme der immerhin möglichen Bildung einer Verbindung wie

$$Br\,C_6H_4CH\begin{cases}HNC_6H_4COOH\\HNC_6H_4COOH\end{cases}$$

nicht angängig ist, da für diese das Äquivalentgewicht 221 betragen würde und demnach keineswegs mit dem Mittel der erhaltenen Werte 289,5 in Einklang gebracht werden könnte.

Jedenfalls hat die erhaltene Substanz bei der Untersuchung keine liquo-kristallinen Eigenschaften zu erkennen gegeben, und man kann von der reinen m-Brombenzal-p-aminobenzoesäure solche noch weniger erwarten, da sie demnach selbst in Mischungen keine kristallinisch-flüssigen Erscheinungen zeigt.

Di-m-Brombenzalbenzidin.

$$Br\cdot C_6H_4\cdot CH=N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N=HC\cdot H_4C_6\cdot Br.$$

Zu dieser Kondensation wurden wieder die Mengenverhältnisse: 1 Mol Benzidin und etwas mehr als 2 Mol Aldehyd, gewählt. Das nach kurzem Erwärmen aus Alkohol erhaltene Produkt ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Aus Amylalkohol konnte dagegen ein gut kristallisiertes Produkt erhalten werden; dünne rötliche Blättchen, Schmelzpunkt 212°. Der anhaftende Amylalkohol wurde durch Nachwaschen mit Äther entfernt.

Die Substanz zeigt an kleinen Tropfen noch eine monotrope doppelbrechende flüssige Phase.

Analyse:

0,2188 g Substanz gaben 10,75 ccm N bei 18,5° und 738 mm Druck.

Berechnet für $C_{26}H_{18}N_2Br_2$:	Gefunden:
$N = 5{,}42\,\%$	$N = 5{,}59\,\%$.

m-Jodbenzaldehyd.

Dieser Aldehyd ist bereits von Patterson[1]) im Verlauf einer Abhandlung über entsprechende Jodo- und Jodosoverbindungen dargestellt und beschrieben worden. Um ihn

1) Journ. of the Chem. Soc. 69, 1003.

zu erhalten, ging ich ebenfalls vom m-Nitrobenzaldehyd aus, indem ich weiter nach der angegebenen Vorschrift, wie folgt, verfuhr:

20 g m-Nitrobenzaldehyd werden mit einer Lösung von 100 g Zinnchlorür in 150 g conc. Salzsäure reduziert. Hierbei tritt eine bedeutende Wärmeentwicklung auf, die durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser gemildert wird. Dann wird, wie üblich, diazotiert und die Masse in eine Auflösung von 45 g Jodkalium in 150 ccm Wasser in kleinen Portionen eingegossen. Unter Stickstoffentwicklung findet Reaktion statt, die durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade beendigt wird. Nach Entfärbung der Masse mittelst schwefliger Säure wird der Aldehyd mit Wasserdampf übergetrieben. Durch Umkristallisieren aus Alkohol, in dem er ziemlich schwer löslich ist, wird er gereinigt und daraus in Gestalt schneeweiser Nadeln mit dem Schmelzpunkt 58° erhalten.

m-Jodbenzal-p-aminobenzoesäure.

$$J \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot COOH.$$

Nach Erwärmen und längerem Stehen einer alkoholischen Lösung von m-Jodbenzaldehyd und p-Aminobenzoesäure in der relativen Menge ihrer Molekulargewichte fällt die Verbindung in Form gelblicher Nadeln aus; Schmelzpunkt 228 bis 229°.

Die Säure ist nicht kristallinisch-flüssig.

Di-m-Jodbenzalbenzidin.

$$J \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N = HC \cdot H_4C_6 \cdot J.$$

Dies Benzidinderivat ist bereits von Willgerodt und Ricke[1]) im Anschluss an die Untersuchungen von Patterson dargestellt worden. Beim Arbeiten nach der schon öfters angewandten Methode fällt zuerst eine mikrokristalline Masse aus, die nach längerem Digerieren in der Lösung Kristallindividuen in Gestalt und Farbe grüngelber Blättchen bildet. Schmelzpunkt 240°. (Literatur: Schmelzpunkt 235°.)

1) Ber. d. dtsch. chem. Ges. 38, 1478.

Bei der Untersuchung dieser Substanz wurde eine kristallinisch-flüssige Eigenschaft ebenfalls nicht beobachtet.

C. Halogen in ortho-Stellung.

Die Untersuchung über den Einfluss der Halogene in ortho-Stellung brachte insofern eine gewisse Erschwerung, als die entsprechenden Substitutionsprodukte, speziell die der Benzal-p-aminobenzoesäure, durch Kondensation der ortho-Halogenbenzaldehyde mit den Aminen nicht in so glatter Weise wie bei para- und meta-Jsomeren zu erhalten waren.

o-Chlorbenzaldehyd.

Im „Beilstein“ findet man über die Darstellung dieses Aldehyds verschiedene Angaben. Eine relativ gute Ausbeute hatte ich, wenn ich nach der von Erdmann und Kirchhoff[1]) angegebenen Methode folgendermassen verfuhr:

In 100 g o-Chlortoluol wurde unter Zusatz von 3 g Phosphorpentachlorid so lange ein kräftiger Chlorstrom bei hellem Sonnen- resp. Tageslicht und bei einer Temperatur von 150—180° eingeleitet, bis die Gewichtszunahme dem Eintritt von 2 Cl, in diesem Falle 50 g, entsprach. Das gebildete o-Chlorbenzalchlorid wurde dann fraktioniert und die Fraktion 226—236° mit der halben Menge wasserfreier Oxalsäure in einem Kolben mit aufgesetztem Kühler auf etwa 160° erwärmt. Dabei fand unter lebhafter Entwicklung von HCl, CO und CO_2 Reaktion statt, die nach 5 Stunden beendet war. Der gebildete o-Chlorbenzaldehyd wurde fraktioniert und zu den Kondensationen das zwischen 211 und 216° übergegangene Destillat benutzt.

o-Chlorbenzal-p-aminobenzoesäure.

$$Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot COOH.$$

Diese Kondensation gelang nicht in alkoholischer Lösung. Es wurde deshalb ein Mol o-Chlorbenzaldehyd mit einem Mol p-Aminobenzoesäure im Wasserbade 3 Stunden lang zusammen

1) Lieb. Ann. 247, 368.

erhitzt. Hierbei trat Reaktion ein, die sich äusserlich auch durch die Abspaltung von Wasser zu erkennen gab. Durch Umkristallisieren der erstarrten Masse aus verd. Methylalkohol konnte jedoch in der Folge kein einheitliches Produkt gewonnen werden, deshalb wurde nochmals aus Benzol umkristallisiert. Aus diesem Lösungsmittel erhielt ich kleine schmutzig-gelbe Nadeln; Schmelzpunkt 205—206°. Die Säure ist auch an kleinsten Tropfen nicht kristallinisch-flüssig.

Di-o-Chlorbenzalbenzidin.

$Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N = HC \cdot H_4C_6 \cdot Cl.$

Dies Benzidinderivat, das auf die übliche Weise durch Kondensation in alkoholischer Lösung dargestellt werden kann, ist in den gewöhnlichen Solventien bedeutend löslicher als seine para- und meta-Isomeren. Es bildet aus Benzol umkristallisiert gut ausgebildete gelbe Prismen und schmilzt bei 188°.

Auch bei dieser Substanz konnte selbst bei Beobachtung kleinster Tropfen eine kristallinisch-flüssige Phase nicht erkannt werden.

o-Brombenzaldehyd.

Auf analoge Weise wie den o-Chlorbenzaldehyd versuchte ich die entsprechende Bromverbindung darzustellen, nämlich durch Chlorieren von o-Bromtoluol und Verseifen des gebildeten Benzalchlorids mit wasserfreier Oxalsäure.

Hierbei trat jedoch, während der Versuch unter sonst gleichen Bedingungen, allerdings ohne den Zusatz von Phosphorpentachlorid, ausgeführt wurde, durch das Einleiten von Chlor eine lebhafte Feuererscheinung in der Flüssigkeit auf, die eine Schwarzfärbung der Masse zur Folge hatte. In dem Kühler verdichteten sich, auch wenn die erwähnte Feuererscheinung durch Erniedrigen der Temperatur vermieden wurde, braune Öltröpfchen, die freies Brom vermuten liessen, sodass ein teilweiser Ersatz des im Benzolkern befindlichen Brom durch Chlor bei dieser Art des Arbeitens nicht aus-

geschlossen erschien. Wenn dies der Fall ist, würde man dann ein Gemenge von o-Chlor- und o-Brombenzaldehyd erhalten. Da ferner eine Trennung dieser beiden Verbindungen etwa durch Fraktionieren nur in unvollkommener Weise möglich wäre, nahm ich von dem Chlorieren Abstand und suchte durch Bromieren zu dem o-Brombenzalbromid und in der Folge auf die gleiche Weise zu dem o-Brombenzaldehyd zu gelangen, ein Verfahren, das ausserdem dadurch vereinfacht erschien, dass man die nötige Menge des Halogens vor dem Einleiten abmessen konnte. Da jedoch auch dieser Weg nicht zu dem gewünschten Ziele führte und bestenfalls nur eine ganz geringe Menge Aldehyd lieferte, musste ich auf eine Methode der Darstellung zurückgreifen, die für diesen Fall Stuart[1]) angibt. Sie besteht in der Reduktion des o-Nitrobenzaldehyds und in dem Austausch der NH_2-Gruppe des gebildeten o-Aminobenzaldehyds gegen Br. Durch Wasserdampfdestillation wird der substituierte Aldehyd dann leicht rein erhalten.

Aus dem zu Beginn dieses Abschnittes angeführten Grunde wurde nur sein Benzidinderivat dargestellt.

Di-o-Brombenzalbenzidin.

$$Br \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N = HC \cdot H_4C_6 \cdot Br.$$

Die Vereinigung von konzentrierten alkoholischen Lösungen entsprechender Mengen der beiden Ausgangssubstanzen hat nach einigem Erwärmen eine Ausscheidung von feinen gelben Nadeln zur Folge; nach nochmaligem Umkristallisieren aus Benzol schöne goldgelbe Blättchen; Schmelzpunkt 182—184°; nicht kristallinisch-flüssig.

o-Jodbenzaldehyd.

Dieser Aldehyd ist von Stuart[2]) auf analoge Weise wie der o-Brombenzaldehyd, nämlich aus o-Nitrobenzaldehyd, und dann zweitens auch ähnlich aus o-Nitrozimmtsäure mit

1) Journ. of the Chem. Soc. 53. 140.
2) Journ. of the Chem. Soc. 53, 140.

darauffolgender Oxydation durch Permanganat erhalten worden. Die erstgenannte Methode legte auch Patterson[1]) seiner Vorschrift für die Darstellung zu Grunde, ein Verfahren, nach dem man zwar keine glänzende Ausbeute erzielt, aber immerhin den Aldehyd in ziemlich glatter Weise erhält:

Zuerst wird der o-Nitrobenzaldehyd nach Friedländer[2]) mit Eisenvitriol und Ammoniak reduziert. Zu diesem Zwecke löst man 50 g Eisenvitriol in 150 g kaltem Wasser, gibt 3 g o-Nitrobenzaldehyd zu und lässt 27 g conc. Ammoniak (spez. Gew. 0,910) in das schmutzig-grüne Gemisch eintropfen. Diese anfangs ziemlich dickflüssige Masse wird auf dem Wasserbade etwa $^1/_2$ Stunde erwärmt. Der gebildete o-Aminobenzaldehyd wird dann mit Wasserdampf überdestilliert. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wird, wie üblich, diazotiert und die Diazoniumchloridlösung in eine Auflösung von 10 g Jodkalium in 100 g Wasser eingetragen. Nach dem Entfärben mit schwefliger Säure wird der o-Jodbenzaldehyd mit Wasserdampf überdestilliert und das erstarrende Produkt mit warmer Natriumhydroxydlösung geschüttelt. Durch Umkristallisieren aus verd. Alkohol kann dann der Aldehyd vollkommen rein erhalten werden.

Seinen Schmelzpunkt fand ich, wie Stuart angibt, bei 37° (Patterson: 36°). Von diesem Aldehyd wurde nur das Benzidinderivat dargestellt.

Di-o-Jodbenzalbenzidin.

$$J \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N = HC \cdot H_4C_6 \cdot J.$$

Diese Verbindung ist bereits von Willgerodt und Rieke[3]) in der schon bei dem entsprechenden meta-Substitutionsprodukt angeführten Untersuchung dargestellt worden, und zwar durch Kondensation entsprechender Mengen der Ausgangssubstanzen in alkoholischer Lösung. Ich erhielt sie durch Zusammenschmelzen von etwas mehr als 2 Mol Aldehyd

1) Journ. of the Chem. Soc. 69, 1006.
2) Ber. d. dtsch. chem. Ges. 17, 456.
3) Ber. d. dtsch. chem. Ges. 38, 1478.

mit einem Mol Benzidin. Eine Umkristallisation aus Benzol veranlasste die Bildung goldglänzender prismatischsr Nadeln; Schmelzpunkt 200°. Bei der Untersuchung unter dem Polarisationsmikroskop ist auch an kleinsten Tropfen eine kristallinisch-flüssige Erscheinung nicht zu erkennen. An der erwähnten Stelle in den „Berichten“ ist aber für die Verbindung der Schmelzpunkt 252—253° angegeben. Zur Kontrolle wiederholte ich die Darstellung und führte sie diesmal nach der angegebenen Vorschrift — Kondensation in alkoholischer Lösung — aus, jedoch mit dem Erfolg, dass ich genau denselben Körper wie vorher mit dem Schmelzpunkt 200° erhielt. Demnach ist die Angabe in der Literatur vielleicht auf einen Druck- oder Schreibfehler zurückzuführen; denn im Übrigen ist auch nicht einzusehen, weshalb gerade die drei Di-Jodbenzalbenzidine in ihren Schmelzpunkten — nach der Angabe in den „Berichten“: o-252°—253°, m-235°, p-360° — allein im Gegensatz zu den anderen dargestellten entsprechenden Verbindungen eine Ausnahme von der dabei beobachteten, auch sonst üblichen Regel machen sollten, dass die Schmelzpunkte von der ortho- über die meta- zur para-Stellung ansteigen. Nicht nur diejenige Komponente der strittigen Kondensationsprodukte, die in diesem Falle allein die Veränderung im Bau des Moleküls der drei isomeren Benzidinderivate hervorruft, der Jodbenzaldehyd, folgt dieser Regel — o-37°, m-58°, p-77° —, sondern es tun dies auch die schon genannten drei isomeren Benzidinderivate vom Chlorbenzaldehyd sowie vom Brombenzaldehyd; nämlich

Di-Chlorbenzalbenzidine:
o-188°, m-210°, p-265° (318°),

Di-Brombenzalbenzidine:
o-182-184°, m-212°, p-285° (312°).

Dem entsprechen die Schmelzpunkte der von mir erhaltenen

Di-Jodbenzalbenzidine:
o-200°, m-240°, p-weit über 300°.

III.

Im Anschluss an diese Untersuchungen wurden noch Derivate von Substanzen dargestellt, die zum Teil neu, zum Teil schon beschrieben vermöge ihrer chemischen Struktur und daraus sich ergebender Eigenschaften zu den Bedingungen für das Auftreten kristallinisch-flüssiger Erscheinungen gewisse Analogien mit den beschriebenen Halogen-substituierten Verbindungen in ihrem Verhalten erwarten liessen.

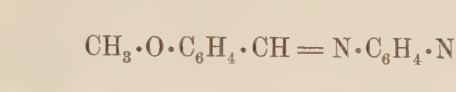
A. Derivate von p-Aminodiphenylamin.

Dieses Amin entsteht durch Reduktion von p-Nitrodiphenylamin, und letzteres wird durch Umlagerung von Diphenylnitrosamin in die entsprechende p-Nitrosoverbindung nach der Methode von Fischer und Hepp[1]) erhalten. Zu dem Zwecke der Umlagerung wurden 14 g des Nitrosamins, das nach E. Fischer[2]) durch Behandeln von Diphenylamin mit Natriumnitrit in saurer Lösung dargestellt war, in 28 g Äther aufgeschwemmt und dazu 56 g in der Kälte mit Salzsäure gesättigter Alkohol gegeben. Die vorher gelbliche Masse färbte sich dabei dunkelbraun und unter Erwärmung trat vollständige Lösung ein. Nach einiger Zeit schied sich dann das salzsaure Salz des p-Nitrosodiphenylamins in Gestalt brauner prismatischer Kristalle ab. Durch Liegenlassen der Kristalle an der Luft zerfielen diese zu einem amorphen Pulver der freien Base. Diese wurde nach Ikuta[3]) durch Lösen in Kalilauge und Wiederausfällen mittels CO_2 gereinigt. Die darauffolgende Reduktion der p-Nitrosoverbindung wurde mit alkoholischem Schwefelammonium nach Heucke[4]) ausgeführt und dabei das p-Aminodiphenylamin nach Bildung und Zersetzung seines schwer löslichen schwefelsauren Salzes mit einem Schmelzpunkt von 64—65° erhalten.

1) Ber. d. dtsch. chem. Ges. 19, 2994.
2) Lieb. Ann. 190, 174.
3) Lieb. Ann. 243, 275.
4) Lieb. Ann. 255, 189.

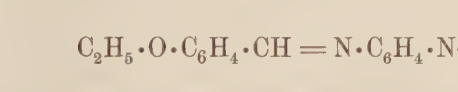
Die Angaben in der Literatur über den Schmelzpunkt der Base sind recht verschieden. Nach Nietzki und Witt[1]) schmilzt sie bei 61°, nach Ikuta bei 66°, und nach Fischer und Wacker[2]) liegt ihr Schmelzpunkt, wenn sie aus Petroleumäther umkristallisiert ist, erst bei 75°.

Anisal-p-aminodiphenylamin.[3])



Wenn man molekulare Mengen von Aldehyd und Amin, beide in Alkohol gelöst, vereinigt, so färbt sich die Lösung rötlich, und schon in der Kälte scheidet sich das Kondensationsprodukt in grün-gelben Nadeln aus. Die von mir dargestellte Substanz schmolz, ohne eine kristallinisch-flüssige Phase zu zeigen, einfach bei 112—113° und erstarrte nach dem Aufschmelzen nur langsam wieder direkt zur kristallinisch-festen Form.

p-Äthoxybenzal-p-aminodiphenylamin.



Schon durch einfaches Mischen der beiden Komponenten erfolgt in diesem Falle Reaktion, die sich äusserlich durch Wasserabspaltung zu erkennen gibt. Zu ihrer Vollendung wird zweckmässig noch einige Zeit im Wasserbade erhitzt und darnach das Kondensationsprodukt aus Alkohol umkristallisiert. Es bildet olivgrüne Blättchen, schmilzt bei 105° und ist monotrop kristallinisch-flüssig.

Analyse:

0,1675 g Substanz gaben 13,4 ccm N bei 19,5° und 745 mm Druck.

---

1) Ber. d. dtsch. chem. Ges. 12, 1401.

2) Ber. d. dtsch. chem. Ges. 21, 2614.

3) Moore und Woodbridge, Journ. of the Am. Chem. Soc. 30. 1001.

Berechnet für $C_{21}H_{20}ON_2$: N = 8,89 % Gefunden: N = 9,15 %.

Der Versuch, durch Behandeln der salzsauren Lösung mit Natriumnitrit das Nitrosamin dieser Verbindung darzustellen, also p-Äthoxybenzal-p-aminodiphenylnitrosamin

$$C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot N\begin{matrix} NO \\ \diagup \\ \diagdown \\ C_6H_5, \end{matrix}$$

eine Substanz, bei der durch den Eintritt der Nitroso-Gruppe die Wirkung der Verzweigung in der Molekularstruktur noch deutlicher zur Erscheinung kommen musste, misslang, da hierbei jedenfalls infolge der verseifenden Tendenz der Säure Zersetzung unter Abscheidung öliger Produkte eintrat.

B. Derivate des p-Aminodiphenyls.

Zur Darstellung von p-Aminodiphenyl, das durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung erhalten wurde, war vorerst die Gewinnung grösserer Mengen Diphenyl nötig. Hierzu wurde die Methode der pyrogenen Bildung dieses Kohlenwasserstoffes aus Benzol benuzt. Zu diesem Zwecke wird Benzoldampf durch eine auf möglichst hohe Temperatur erhitzte eiserne Röhre geleitet. Nach meinen Versuchen ist das von Schmidt und Schultz[1]) angegebene Verfahren, Benzol mittelst eines Scheidetrichters in die eiserne Röhre eintropfen und sich erst dort vergasen zu lassen, dem Arbeiten mit einem Siedegefäss, wie es auch Fischer in seiner „Anleitung zur Darstellung organischer Präparate", vorschreibt, durchaus vorzuziehen, weil bei dieser Methode, wenn sich erst mehr Diphenyl gebildet hat, die Wasserbadtemperatur nicht genügt, um ein gleichmässiges Sieden hervorzurufen, und sie deshalb den Zwang mit sich bringt, den Reaktionsprozess dauernd beaufsichtigen zu müssen, während in jenem Falle der Zufluss des Benzols durch den Tropftrichter genau geregelt werden kann. Zweckmässig kombiniert man nach Angabe beide Methoden derart, dass man, wie beschrieben, das

1) Lieb. Ann. 203, 119.

Benzol in die glühende eiserne Röhre eintropfen lässt, die Diphenylhaltige Benzollösung dann in einer auf einem lebhaft siedenden Wasserbad befindlichen Vorlage auffängt und aus dieser kontinuierlich das Benzol überdestillieren lässt, und zwar nicht wie sonst wieder in die Reaktionsröhre, sondern in eine zweite grössere Vorlage. Sobald diese gefüllt ist, giesst man das angesammelte Benzol wieder in den Tropftrichter und hat so den Kreislauf vollkommen geschlossen. Wenn man ferner noch unterlässt, die eiserne Röhre, wie angegeben, mit Bimssteinstücken zu füllen, ein Hilfsmittel, das für die Grösse der Ausbeute nach meinen Erfahrungen kaum von Belang ist, dagegen aber leicht ein Verstopfen der Röhre und somit eine unliebsame Unterbrechung des Prozesses hervorrufen kann, so hat man mit diesem kompendiösen, die Mühe des Aufbauens reichlich lohnenden Apparat ein Mittel, um sich in guter Ausbeute beliebige Mengen des Kohlenwasserstoffes, der dann nur noch fraktioniert zu werden braucht, darstellen zu können.

Das Diphenyl wurde darauf durch Nitrieren unter bestimmten Bedingungen in p-Nitrodiphenyl übergeführt. Bei meinen ersten Versuchen hatte ich unvorhergesehene Schwierigkeiten, diese Substanz rein zu erhalten; denn wenn ich nach der von Ullmann[1]) angegebenen Methode arbeitete, erhielt ich die entsprechende zweimal nitrierte Verbindung, jedenfalls infolge der bei der Nitrierung sich entwickelnden grossen Wärmemenge und der dadurch bedingten hohen Temperatur. Erst als ich das Verfahren derart modifizierte, dass ich die Wärmeentwicklung durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser milderte und die Temperatur nicht viel höher steigen liess, als eben nötig war, um das Diphenyl noch in dem Eisessig gelöst zu halten, bekam ich die gewünschte Verbindung rein; Schmelzpunkt 113°.

Durch Reduzieren von p-Nitrodiphenyl mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Zusatz von Alkohol und darauf folgendes Aufnehmen des Reduktionsproduktes mit Äther erhielt ich

1) Lieb. Ann. 332, 52.

nach dem Verdunsten dieses Lösungsmittels p-Aminodiphenyl in silberglänzenden, sich allmählich gering rötlich färbenden Blättchen; Schmelzpunkt 49°.

Diphenylbiphenyl.[1])

$C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$.

Nachdem aus p-Aminodiphenyl auf die in einem ähnlichen Falle ausführlich beschriebene Weise durch Austausch von NH_2 gegen J das wie in der Literatur angegeben bei 111—112° schmelzende p-Joddiphenyl dargestellt worden war, wurde davon 1 g mit dem gleichen Gewicht feinster Kupfer-Bronze innig gemischt im Schwefelsäurebad erhitzt. Dabei verlor bei etwa 250° das Kupfer seinen Glanz, ein Zeichen, dass die Reaktion eingetreten war, die dann durch weiteres Erhitzen noch beendet wurde. Die fein zerriebene Masse wurde zweimal mit viel Benzol ausgekocht, woraus sich der Kohlenwasserstoff nach dem Erkalten in Form weissglänzender Blättchen ausschied. Das nochmals aus Benzol umkristallisierte Diphenylbiphenyl zeigte den Schmelzpunkt 308°, die Bildung einer kristallinisch-flüssigen Phase aber konnte nicht beobachtet werden.

Benzal-p-aminodiphenyl.

$C_6H_5 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$.

Diese Verbindung ist bereits von Gahren[2]) beschrieben worden; die von mir dargestellte Substanz zeigte die dort angegebenen Eigenschaften, schmolz bei 145° und besass keine kristallinisch-flüssigen Phasen.

Anisal-p-aminodiphenyl.

$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$.

Dieses von demselben schon erhaltene Derivat setzt seiner Darstellung auch keine Schwierigkeiten entgegen. Es bildet aus Alkohol bräunliche Blättchen und schmilzt bei 160° anisotrop und bei 175° isotrop.

1) Ullmann, Lieb. Ann. 332, 51.
2) Dissertation 1908, Halle.

p-Äthoxybenzal-p-aminodiphenyl.

$C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$.

Beim Erwärmen molekularer Mengen Aldehyd und Amin in alkoholischer Lösung entsteht glatt das entsprechende Kondensationsprodukt. Dies bildet aus Alkohol glänzende gelbliche Blättchen und ist enantiotrop kristallinisch-flüssig mit einem Existenzgebiet der Phase von 145 bis 184°.

Auch in den beiden folgenden Azoverbindungen des Diphenyls erhielt ich Substanzen mit deutlich wahrnehmbar kristallinisch-flüssigen Eigenschaften.

Diphenylazophenolbenzoat.

$C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot COC_6H_5$.

Aus dem bei 49° schmelzenden p-Aminodiphenyl wurde nach dem bei den Derivaten von p-Chlor und p-Bromanilin angegebenen Verfahren durch Diazotieren und Kuppeln des Diazoniumchlorids mit Phenol die Oxyazoverbindung dargestellt und diese weiter nach Schotten-Baumann benzoyliert. Das erstarrte Produkt gab nach dem Umkristallisieren aus Benzol braune längliche Täfelchen. Das Benzoat ist enantiotrop kristallinisch-flüssig, und zwar liegt sein erster Schmelzpunkt bei 194°, sein zweiter bei 240°.

Analyse:

0,1385 g Substanz gaben 8,9 ccm N bei 17° und 742 mm Druck.

Berechnet für $C_{25}H_{18}O_2N_2$:	Gefunden:
$N = 7{,}43\,\%$	$N = 7{,}38\,\%$.

Diphenylazophenolacetat.

$C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot COCH_3$.

Durch Acetylieren von Diphenylazophenol mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumacetat wird eine Substanz gewonnen, die aus Benzol hellbraune feine Nädelchen bildet und bei 143° schmilzt. Auch dieses Acetat ist kristallinisch-flüssig, jedoch ist die Erscheinung nur an einzelnen Tropfen deutlich wahrzunehmen.

C. Derivate des p-Oxybenzaldehyds.

p-Oxybenzal-p-aminobenzoesäure.

$$OH \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot COOH.$$

Beim Vereinigen der farblosen alkoholischen Lösungen molekularer Mengen von p-Oxybenzaldehyd und p-Aminobenzoesäure tritt eine intensive Gelbfärbung ein. Zur Vollendung der dadurch angezeigten Reaktion wird noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Da sich aber das entstandene Produkt aus der erkalteten Lösung nicht von selbst abscheidet, muss man es durch vorsichtigen Wasserzusatz zum Ausfallen bringen und erhält es dann in Gestalt zitronengelber kleiner vierseitiger Tafeln. Beim Erhitzen schmilzt die Säure unter Zersetzung gegen 230° und bildet beim Erkalten einen Lack, der nicht zur Kristallisation zu bringen ist.

Di-p-Oxybenzalbenzidin.

$$OH \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N = HC \cdot H_4C_6 \cdot OH.$$

Auch bei dieser Verbindung gelingt die Kondensation durch Erwärmen der alkoholischen Lösung beider Komponenten leicht und unter guter Ausbeute; bräunliche Nadeln; Schmelzpunkt gegen 258°.

Die mikroskopische Untersuchung der Substanz, bei der allerdings zu berücksichtigen ist, dass manche Derivate des p-Oxybenzaldehyds sich bei höherer Temperatur teilweise zersetzen und dass deshalb die beim Schmelzen auftretenden Erscheinungen zuweilen nicht mit der wünschenswerten Schärfe beobachtet werden können, liess die Bildung einer kristallinisch-flüssigen Phase nicht erkennen.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Halle auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Vorländer ausgeführt.

Auch an dieser Stelle möchte ich nicht versäumen, Herrn Professor Dr. Vorländer für seine liebenswürdige Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 22. Juni 1886 wurde ich, Ernst Alexander Froelich, als Sohn des verstorbenen Zuckerfabrikdirektors Dr. phil. Otto Froelich und seiner Ehefrau Martha, geb. Pazschke, zu Altfelde bei Marienburg in Westpreussen geboren. Den ersten Unterricht genoss ich auf der Vorschule des Friedericianums zu Dessau und trat dann in das dortige Gymnasium ein, das ich Ostern 1905 mit dem Zeugnis der Reife verliess, um Chemie zu studieren. Nach vorbereitenden, mehr allgemeinen Studien in Rostock und München besuchte ich die Technischen Hochschulen Braunschweig und Charlottenburg und die Universitäten Leipzig und Halle. Im Juli 1907 bestand ich das Verbandsexamen und am 21. Dezember 1909 das examen rigorosum.

Während meiner Studienzeit in Braunschweig, Charlottenburg, Leipzig und Halle besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

in Braunschweig:

R. Meyer, Biehringer, E. Müller, Zenneck;

in Charlottenburg:

Liebermann, von Knorre, Witt, Erdmann, Hauser, Miethe, Frölich (†), Grunmach, Hirschwald;

in Leipzig:

Hantzsch, Stobbe, Ley, Böttger, Sieverts;

in Halle:

Volhard (†), Vorländer, Dorn, Ebbinghaus (†), Menzer, Uphues, Stieda.

Ihnen allen meinen herzlichsten Dank.